CHEMIE
IN EINZELDARSTELLUNG

Herausgegeben von

Professor Dr. JULIUS SCHMIDT
an der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.

IV. Band:

HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNG

Von

Dr. A. Bertheim
Mitglied des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.



HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNGEN.

Von

DR. A. BERTHEIM

Mitglied des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.



Vorwort.

Die Zeit, wo die organischen Arsenverbindungen in einem W
des großen „Beilstein“ ein bescheidenes Dasein fristeten, ist vo
Von Ehrlich zu neuem Leben erweckt, hat dieses Gebiet einen a
ordentlichen Aufschwung genommen. Zahlreiche neue Körper sind
thetisiert, in ihrem biologischen Verhalten erforscht, und schließli
gemeinsamer Arbeit der Biologen und Chemiker Arsenverbindungen
gefunden worden, die heute als wertvolle Heilstoffe allgemeines Inte
beanspruchen und im großen dargestellt werden. Diese glänzende
wicklung rechtfertigt eine monographische Behandlung, um so meh
die Ergebnisse der neueren Forschung zum großen Teil in weniger
zugänglichen Schriften, medizinischen Abhandlungen, Patenten und Pa
anmeldungen, niedergelegt sind.

Bei der Bearbeitung des Stoffes war zunächst Beschränkung
boten. Eine Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Biologie
Chemie, ein näheres Eingehen auf die einschlägige, mächtig angewach
biologische, chemotherapeutische und medizinische Literatur mußte
mir in Rücksicht auf den verfügbaren Raum und aus anderen Grü
versagen. Es sind daher nur bei der Beschreibung der wichtigsten
bindungen kurze Angaben über ihre biologischen Eigenschaften usw.
macht. Dagegen habe ich mich bestrebt, eine erschöpfende Darstell
des chemischen Materials zu geben, unter Heranziehung der gesam
also auch der älteren, chemischen Literatur und unter Aufführung
einzelnen Verbindungen auf Grund eines natürlichen Einteilungsprin
Hierin unterscheidet sich mein Buch von bereits vorliegenden Arbeite

die nur ausgewählte Kapitel oder einfache Zusammenstellungen bringen. Ich hoffe, daß die von mir getroffene Einrichtung sowohl den Chemikern als auch allen denen, die auf dem jungen und aussichtsvollen Gebiete der Chemotherapie arbeiten, willkommen und von Nutzen sein wird. Eine Schwierigkeit liegt natürlich darin, daß die Materie noch in lebhaftem Flusse begriffen ist. Doch bietet sich vielleicht Gelegenheit, wenn die Wogen sich einmal mehr geglättet haben, die vorliegende Darstellung durch einen Ergänzungsband oder in anderer Weise zu vervollständigen.

Frankfurt a. M., im Juni 1913.

Alfred Bertheim.

Inhalt.

Einleitung.

Erster Teil.

Arsinverbindungen der Fettreihe.

Zweiter Teil.

Arsinverbindungen der aromatischen Reihe.

Abkürzungen im Texte.

bzw. = beziehungsweise.
ca. = circa.
D. = Dichte.
D^{20} = Dichte bei 20°.
Hlg. = Halogen.
n. = normal.
S. = Seite.
Sd. = Siedepunkt.
$Sd._{755}$ = Siedepunkt unter 755 mm Druck.
Sm. = Schmelzpunkt.
s. d. = siehe diese (n, s).
spez. Gew. = spezifisches Gewicht.
tert. = tertiär.
u. ff. = und folgende.
Verb. = Verbindung.
vgl. = vergleiche.

Am. = American chemical Journal.
Ar. = Archiv der Pharmazie.
A. = Liebigs Annalen der Chemie (und Pharmazie).
A. Spl. = Annalen-Supplementband.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung.
Diss. = Dissertation.
D.R.P. = Deutsches Reichs-Patent.
Engl. P. = Englisches Patent.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
P.-Anm. = Patentanmeldung.
Rep. Chem. = Repertorium der Chemiker-Zeitung.
Soc. = Journal of the chemical Society.
Z. f. physik. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

Berichtigungen.

S. 202, Zeile 10 von oben: Dicarboxy-triphenyl-arsindichlorid statt Dicarboxy-triphenyl-arsinoxyd.

„ „ 19 „ „ Phenyltolylbenzarsinsäure-äthylester-chlorid statt Phenyltolylbenzarsinsäureesterchlorid.

S. 205, Tabelle 18: Nachzutragen: Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsinoxyd, $(C_9H_{11})_3AsO$, Sm. 203—204°, aus dem Oxychlorid oder Dibromid mit alkoholischem Kali, Michaelis, A. 321, 240.

Einleitung.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der organischen Arsenverbindungen. Einteilung und Nomenklatur.

Denkt man sich im *Arsenwasserstoff*, AsH_3, die Wasserstoffatome der Reihe nach durch *Alkyle* oder *Aryle* ersetzt, so erhält man Verbindungen, die in Anlehnung an die in analoger Weise aus dem Ammoniak, NH_3, entstehenden Amine als *Arsine* bezeichnet werden. Es entsprechen sich also:

$RAsH_2$ Monoalkyl(aryl)-arsin	RNH_2 Monoalkyl(aryl)-amin
R_2AsH Dialkyl(aryl)-arsin	R_2NH Dialkyl(aryl)-amin
R_3As Trialkyl(aryl)-arsin	R_3N Trialkyl(aryl)-amin

In derselben Weise, wie die tertiären Amine in quartäre Ammoniumverbindungen, können auch die Trialkyl(-aryl)arsine in *Arsoniumverbindungen* übergehen:

R_4AsJ Arsoniumjodid	R_4NJ Quartäres Ammoniumjodid

Nun besitzt jedoch das Arsen im Gegensatz zum Stickstoff einen mehr metallischen Charakter, es zeigt die Neigung, seine nicht an Kohlenstoff gebundenen Valenzen durch *negative* Elemente, wie Halogene, Sauerstoff, Schwefel, abzusättigen. Bedenkt man, daß hierbei das Arsenatom *sowohl dreiwertig als fünfwertig figurieren* kann, so kann man sich ein Bild machen von der großen Fülle von Kombinationen, die sich den eigentlichen Arsinen anschließen. Und doch ist der Kreis der Möglichkeiten damit noch nicht geschlossen. Es treten weiter Substanzen auf, die sich von einem *verdoppelten Arsenatom* ableiten; man kennt bisher zwei derartige Typen, denen die Symbole

—As=As—

=As—As=

zugrunde liegen. Alle diese Körper nun kann man unter dem allgemeinen Namen „Arsinverbindungen" zusammenfassen. Sie lassen sich einteilen in primäre, sekundäre, tertiäre, quartäre Arsinverbindungen, je nach der Anzahl der Kohlenstoffreste, die mit einem Arsenatom verknüpft sind; die vom Symbol —As=As— abgeleitete Substanz

$$C_6H_5As=AsC_6H_5$$

gehört also zu den primären Arsinverbindungen, weil die Proportion besteht:

$$\frac{\text{Anzahl der Radikale}}{\text{Arsenatome}} = \frac{2}{2} = \frac{1}{1}.$$

Die höchste Anzahl von Kohlenstoffresten, die ein Arsenatom zu binden vermag, ist theoretisch fünf; ein einziger Vertreter dieser Klasse, das Pentamethylarsin $(CH_3)_5As$, ist tatsächlich bekannt.

Die Nomenklatur der Arsinverbindungen ist einfach und ergibt sich meist ohne weiteres aus der Konstitutionsformel. Die primären Verbindungen, die sich vom Symbol

—As=As—

ableiten, werden als Arsenoverbindungen bezeichnet, weil sie in ihrem Bau den Azoverbindungen entsprechen:

$C_6H_5As=AsC_6H_5$: Arsenobenzol,
$C_6H_5N=NC_6H_5$: Azobenzol.

Eine Bemerkung ist weiter zu machen betreffs der sekundären Verbindungen. Das in diesen auftretende Radikal

$$R_2As—$$

wird in der Methylreihe ($R=CH_3$) Kakodyl[1]) genannt und danach der Name der meisten Dimethylarsinkörper gebildet, z. B.

$(CH_3)_2AsCl$: Kakodylchlorid,
$(CH_3)_2AsCl_3$: Kakodyltrichlorid,
$(CH_3)_2AsO(OH)$: Kakodylsäure.

Bisweilen wird diese Art der Bezeichnung auch auf die homologen und die aromatischen sekundären Verbindungen ausgedehnt:

$(C_2H_5)_2AsO(OH)$: Aethylkakodylsäure.

Kakodyl schlechtweg heißt auch das vom Doppelatom =As—As= abgeleitete Tetramethyldiarsin

$$(CH_3)_2As—As(CH_3)_2;$$

---

[1]) Diese Bezeichnung, vom griechischen κακώδης, stinkend, abgeleitet, wurde von Berzelius vorgeschlagen in Anbetracht der äußerst unangenehmen Eigenschaften des freien Kakodyls.

man hat hier den historischen Namen beibehalten, obwohl es nach den Ergebnissen der späteren Forschung richtig „Dikakodyl" heißen müßte. Analog spricht man von Phenylkakodyl = Tetraphenyl-diarsin

$$(C_6H_5)_2As—As(C_6H_5)_2.$$

In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Typen der organischen Arsenverbindungen mit den ihnen zukommenden Benennungen zusammengestellt.

Grundformen der organischen Arsenverbindungen.
[R = Alkyl, Aryl, Aralkyl; Cl allgemein für Halogen.]

Tabelle 1.

Wertigkeitsstufe des As	Arsine	Chlorarsine Arsinchloride	Arsinoxyde	Arsinsulfide	Verbindungen mit verdoppeltem Arsenatom
Primäre Arsinverbindungen.					
As^{III}	$RAsH_2$ Monoalkyl(aryl)arsin	$RAsCl_2$ Monoalkyl(aryl)chlorarsin	$RAsO$ Monoalkyl(aryl)arsinoxyd	$RAsS$ Monoalkyl(aryl)arsinsulfid	$RAs=AsR$ Arsenoverbindung
As^{V}		$RAsCl_4$ Monoalkyl(aryl)arsintetrachlorid	$RAsO(OH)_2$ Monoalkyl(aryl)arsinsäure	$RAsS_2$ Monoalkyl(aryl)arsindisulfid	
Sekundäre Arsinverbindungen.					
As^{III}	R_2AsH Dialkyl(aryl)arsin	R_2AsCl Dialkyl(aryl)chlorarsin [Kakodylchlorid]	$(R_2As)_2O$ Dialkyl(aryl)arsinoxyd [Kakodyloxyd]	$(R_2As)_2S$ Dialkyl(aryl)arsinsulfid [Kakodylsulfid]	$R_2As—AsR_2$ Tetraalkyl(aryl)diarsin [Kakodyl]
As^{V}		R_2AsCl_3 Dialkyl(aryl)arsintrichlorid [Kakodyltrichlorid]	$R_2AsO(OH)$ Dialkyl(aryl)arsinsäure [Kakodylsäure]	$(R_2As)_2S_3$ Dialkyl(aryl)arsindisulfid [Kakodyldisulfid]	
Tertiäre Arsinverbindungen.					
As^{III}	R_3As Trialkyl(aryl)arsin				
As^{V}		R_3AsCl_2 Trialkyl(aryl)arsindichlorid	R_3AsO Trialkyl(aryl)arsinoxyd	R_3AsS Trialkyl(aryl)arsinsulfid	

Wertigkeitsstufe des As	Arsine	Chlorarsine Arsinchloride	Arsenoxyde	Arsensulfide	Verbindungen mit verdoppeltem Arsenatom
Quartäre Arsinverbindungen.					
As^V		R_4AsCl Tetraalkyl-(alkylaryl)-arsoniumchlorid	$R_4As(OH)$ Tetraalkyl-(alkylaryl)-arsoniumhydroxyd		
Quintäre Arsinverbindungen.					
As^V	$(CH_3)_5As$ Pentamethylarsin				

Erster Teil.

Arsinverbindungen der Fettreihe.

Die Arsinverbindungen der verschiedenen Klassen sind durch mannigfaltige Reaktionen untereinander verknüpft, die für die Synthese von fundamentaler Bedeutung sind. Denn viele Glieder der Reihe werden nicht direkt, d. h. ausgehend von anorganischem oder anorganisch gebundenem Arsen, synthetisiert, sondern auf dem Umwege über zuvor dargestellte, andere Arsinverbindungen erhalten. Um diese Verhältnisse klar zu überblicken, möge hier, für die Fettreihe, der Beschreibung der einzelnen Körper eine Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen sämtlicher Haupttypen vorangesetzt werden. Dabei sollen die schon angedeuteten chemischen Vorgänge, die von einer Arsinverbindung zu einer neuen führen, als Uebergangsreaktionen bezeichnet werden. Sie können sich abspielen einmal zwischen Substanzen mit gleicher Alkylzahl dadurch, daß Veränderungen an der Arsengruppe vor sich gehen, sei es ohne Valenzwechsel des Arsenatoms, sei es unter gleichzeitigem Valenzwechsel. Eine zweite Kategorie von Uebergangsreaktionen führt von Verbindungen mit niederer Alkylzahl zu solchen mit höherer, oder umgekehrt von Körpern mit höherer Alkylzahl zu solchen mit niederer.

Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen aliphatischer Arsinverbindungen.

A. *Direkte Synthesen*, ausgehend von anorganischem oder anorganisch gebundenem Arsen.

I. Primäre Verbindungen.

a) Primäre Halogenarsine können durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdialkyl erhalten werden:

$$AsCl_3 + (C_2H_5)_2Hg = (C_2H_5)AsCl_2 + C_2H_5HgCl.$$

b) Primäre Arsinsäuren entstehen in Form ihrer Natriumsalze ganz allgemein durch Einwirkung von Trinatriumarsenit auf Halogenalkyle:

$$AsO_3Na_3 + RJ = RAsO_3Na_2 + NaJ.$$

II. Sekundäre Verbindungen.

Durch Destillation von Arsentrioxyd mit essigsaurem Kalium resultiert im wesentlichen Kakodyloxyd:

$$As_2O_3 + 4CH_3 . COOK = [(CH_3)_2As]_2O + 2K_2CO_3 + 2CO_2.$$

III. Tertiäre Verbindungen.

a) Aus Arsennatrium und Jodmethyl bildet sich (in geringer Menge) Trimethylarsin:

$$AsNa_3 + 3CH_3J = (CH_3)_3As + 3NaJ.$$

b) Tertiäre Arsine werden durch Einwirkung von Zinkalkyl oder Magnesiumhalogenalkyl auf Arsentrichlorid erhalten:

$$2AsCl_3 + 3R_2Zn = 2R_3As + 3ZnCl_2.$$
$$AsCl_3 + 3CH_3MgJ = (CH_3)_3As + 3ClgJCl.$$

IV. Quartäre Verbindungen.

a) Hauptprodukt der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium ist Tetramethylarsoniumjodid:

$$AsNa_3 + 4CH_3J = (CH_3)_4AsJ + 3NaJ.$$

b) Durch Erhitzen von elementarem Arsen mit Jodalkyl entstehen Doppelverbindungen aus Tetraalkylarsoniumverbindungen mit Arsentrijodid:

$$2As + 4CH_3J = (CH_3)_4AsJ, AsJ_3.$$

c) Erhitzt man, an Stelle von elementarem Arsen, Arsenlegierungen mit Jodalkylen, so werden, analog b), Doppelsalze der Tetraalkylarsoniumjodide erhalten, z. B. $(CH_3)_4AsJ, ZnJ_2$ oder $(CH_3)_4AsJ, CdJ_2$. In der gleichen Weise reagiert auch Arsenquecksilber:

$$As_2Hg_3 + 8RJ = 2[R_4AsJ, HgJ_2] + HgJ_2.$$

B. *Uebergangsreaktionen* zwischen Verbindungen mit *gleicher*[1]) Alkylzahl.

I. Ohne Valenzwechsel des Arsenatoms.

---

[1]) Unter „gleicher Alkylzahl" wird verstanden, daß diejenige Anzahl Alkyle, die auf ein Arsenatom kommt, die gleiche bleibt.

a) Ersatz von Halogen durch Sauerstoff (bzw. Hydroxyl).

1. Primäre und sekundäre Halogenarsine geben mit Alkalien die entsprechenden Oxyde:

$$CH_3AsCl_2 + Na_2CO_3 = CH_3AsO + 2NaCl + CO_2.$$
$$2(CH_3)_2AsCl + 2KOH = [(CH_3)_2As]_2O + 2KCl + H_2O.$$

2. Kakodyltrichlorid reagiert schon mit Wasser nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2AsCl_3 + 2H_2O = (CH_3)_2AsO . OH + 3HCl.$$

3. Die quartären Arsoniumhalogenide geben mit feuchtem Silberoxyd die entsprechenden Hyroxyde:

$$R_4AsHlg + Ag(OH) = R_4As(OH) + AgHlg.$$

b) Ersatz von Sauerstoff durch Halogen.

1. Die primären und sekundären Arsinoxyde geben mit Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden Halogenarsine:

$$CH_3AsO + 2HJ = CH_3AsJ_2 + H_2O.$$
$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HCl = 2(CH_3)_2AsCl + H_2O.$$

2. Kakodylsäure gibt mit Phosphorpentachlorid Kakodyltrichlorid:

$$(CH_3)_2AsO . OH + 2PCl_5 = (CH_3)_2AsCl_3 + 2POCl_3 + HCl.$$

3. Die quartären Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwasserstoffsäuren in die entsprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

$$R_4As(OH) + HHlg = R_4AsHlg + H_2O.$$

c) Ersatz von Halogen oder Sauerstoff durch Schwefel.

1. Die primären und sekundären Halogenarsine, sowie die zugehörigen Arsinoxyde gehen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide über:

$$CH_3AsCl_2 + H_2S = CH_3AsS + 2HCl,$$
$$CH_3AsO + H_2S = CH_3AsS + H_2O.$$
$$2(CH_3)_2AsCl + Ba(SH)_2 = [(CH_3)_2As]_2S + BaCl_2 + H_2S.$$

2. Die primären und sekundären Arsinsäuren, sowie die tertiären Arsinoxyde werden durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden (höheren) Sulfide übergeführt:

$$RAsO_3H_2 + 2H_2S = RAsS_2 + 3H_2O.$$
$$(CH_3)_2AsO_2Me + 2H_2S = (CH_3)_2AsS_2Me + 2H_2O.$$
$$R_3AsO + H_2S = R_3AsS + H_2O.$$

d) Radikalverdoppelung.

Kakodylchlorid geht durch Behandeln mit Zink in Kakodyl über:

$$2(CH_3)_2AsCl + Zn = (CH_3)_2As—As(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

II. Uebergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit gleicher Alkylzahl, mit Valenzwechsel des Arsenatoms, und zwar

a) unter Uebergang des Arsenatoms vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand.

1. Anlagerung von Halogen an die primären und sekundären Halogenarsine, sowie an die tertiären Arsine:

$$CH_3AsCl_2 + Cl_2 = CH_3AsCl_4.$$
$$(CH_3)_2AsCl + Cl_2 = (CH_3)_2AsCl_3.$$
$$R_3As + Hlg_2 = R_3AsHlg_2.$$

2. Oxydation der primären und sekundären Arsine, Halogenarsine, Arsinoxyde, Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom zu den entsprechenden Arsinsäuren:

$$CH_3AsO + H_2O + O = CH_3AsO(OH)_2.$$
$$C_2H_5AsCl_2 + 2H_2O + O = C_2H_5AsO(OH)_2 + 2HCl.$$
$$[(CH_3)_2As]_2O + H_2O + O_2 = 2(CH_3)_2AsO.OH.$$

3. Anlagerung von Sauerstoff oder Schwefel an die tertiären Arsine:

$$R_3As + O = R_3AsO.$$
$$R_3As + S = R_3AsS.$$

4. Anlagerung von Schwefel an (niedere) Sulfide:

$$[(CH_3)_2As]_2S + S = [(CH_3)_2As]_2S_2.$$

b) Mit Uebergang des Arsenatoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand.

Reduktion der primären und sekundären Arsinsäuren:

1. Zu Arsinen (mittels naszierenden H):

$$CH_3AsO_3H_2 + 3H_2 = CH_3AsH_2 + 3H_2O.$$
$$(C_5H_{11})_2AsO.OH + 2H_2 = (C_5H_{11})_2AsH + 2H_2O.$$

2. Zu Halogenarsinen und Arsinoxyden:

$$CH_3AsO_3H_2 + PCl_3 = CH_3AsCl_2 + HPO_3 + HCl.$$
$$CH_3AsO_3H_2 + SO_2 = CH_3AsO + H_2SO_4.$$
$$3(CH_3)_2AsO(OH) + 4PCl_3 = 3(CH_3)_2AsCl + P(OH)_3 + 3POCl_3.$$
$$2(CH_3)_2AsO(OH) + 2P(OH)_3 = [(CH_3)_2As]_2O + 2OP(OH)_3 + H_2O.$$

3. Zu Arsinverbindungen mit verdoppeltem bzw. vervielfachtem Radikal:

$$[CH_3AsO_3H_2]_x + [2H_2]_x = [CH_3As]_x + [3H_2O]_x.$$

C. *Uebergangsreaktionen* zwischen Verbindungen mit *ungleicher* Alkylzahl.

I. Ueberführung alkylärmerer in alkylreichere Verbindungen:

a) Uebergang primärer und sekundärer Arsine in quartäre Arsoniumverbindungen durch Einwirkung von Halogenalkyl:

$$CH_3AsH_2 + 3\,CH_3J = (CH_3)_4AsJ + 2\,HJ.$$
$$(CH_3)_2AsH + 2\,CH_3J = (CH_3)_4AsJ + HJ.$$

b) Uebergang primärer und sekundärer Halogenarsine in tertiäre Arsine durch Einwirkung von Zinkalkyl:

$$CH_3AsJ_2 + (C_2H_5)_2Zn = CH_3(C_2H_5)_2As + ZnJ_2.$$
$$2\,(CH_3)_2AsJ + (C_2H_5)_2Zn = (CH_3)_2C_2H_5As + ZnJ_2.$$

c) Einwirkung von Halogenalkyl auf Kakodyl, wobei Kakodylhalogenid und ein quartäres Arsoniumhalogenid entsteht:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,RJ = (CH_3)_2AsJ + (CH_3)_2R_2AsJ.$$

d) Uebergang eines primären Arsinoxyds in eine sekundäre Arsinsäure:

$$CH_3AsO + 2NaOH + CH_3J = (CH_3)_2AsO.ONa + NaJ + H_2O.$$

e) Uebergang eines sekundären Arsinoxyds in ein tertiäres Arsinoxyd:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2\,CH_3J + 2\,NaOH = 2\,(CH_3)_3AsO + 2\,NaJ + H_2O.$$

f) Uebergang tertiärer Arsine in quartäre Arsoniumverbindungen:

$$(CH_3)_3As + CH_3J = (CH_3)_4AsJ.$$

g) Bildung von Pentamethylarsin aus Tetramethylarsoniumjodid:

$$2(CH_3)_4AsJ + (CH_3)_2Zn = 2(CH_3)_5As + ZnJ_2.$$

II. Ueberführung alkylreicherer in alkylärmere Verbindungen.

a) Uebergang quartärer Arsoniumverbindungen in tertiäre Arsine:

$$(CH_3)_4AsJ \xrightarrow[\text{Destillation über KaH}]{} (CH_3)_3As + CH_3J.$$

b) Uebergang eines sekundären Arsintrihalogenids in ein primäres Halogenarsin

$$(CH_3)_2AsCl_3 \xrightarrow[\text{bei 40—50°}]{} (CH_3)_2AsCl + CH_3Cl.$$

c) Uebergang einer primären Arsinverbindung in eine alkylfreie, anorganische Arsenverbindung:

$$(CH_3)AsCl_4 \xrightarrow[\text{bei 0°}]{} AsCl_3 + CH_3Cl.$$

I. Die primären Arsinverbindungen.

1. Primäre Arsine.

Methylarsin, CH_3AsH_2, entsteht durch Reduktion von **Methylarsinsäure**, $CH_3AsO_3H_2$, mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol.

Mittels festen Kohlendioxyds verdichtet, bildet es eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, kakodylartigem Geruch; Sd.$_{760}$ 2°. Es ist nicht selbstentzündlich, jedoch sehr leicht oxydabel, wobei **Methylarsinoxyd**, CH_3AsO, bzw. **Methylarsinsäure** entstehen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist Methylarsin in jedem Verhältnis löslich, in Wasser löst es sich sehr wenig. Es besitzt kaum basische Eigenschaften und ist sehr giftig [Palmer, Dehn, B. 34, 3594; Dehn, Am. 33, 120; 40, 117].

In analoger Weise wurden aus **Aethyl-** bzw. **Propylarsinsäure** die Homologen erhalten:

Aethylarsin, $C_2H_5AsH_2$, Sd. 36°; D.^{22} 1,217 [Dehn, Am. 33, 143; 40, 118].

Propylarsin, $C_3H_7AsH_2$ [Am. 40, 118].

2. Primäre Halogenarsine.

Methylarsindichlorid, Methyldichlorarsin, CH_3AsCl_2, bildet sich aus **Kakodyltrichlorid** bei 40—50° unter Abspaltung von Chlormethyl:

$$(CH_3)_2AsCl_3 \rightarrow CH_3AsCl_2 + CH_3Cl$$

[Baeyer, A. 107, 263], ferner aus **Dimethylarsin**, $(CH_3)_2AsH$, und Chlor, wobei wahrscheinlich $(CH_3)_2AsCl$ und $(CH_3)_2AsCl_3$ als Zwischenprodukte auftreten [Dehn und Wilcox, Am. 35, 16].

Endlich kann man nach Auger [C. r. 142, 1152] Phosphortrichlorid auf **Methylarsinsäure** einwirken lassen:

$$PCl_3 + CH_3AsO_3H_2 = HPO_3 + CH_3AsCl_2 + HCl$$

Methylarsindichlorid stellt eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit dar, die von Wasser nicht zersetzt wird; Sd. 133°.

Methylarsindijodid, Methyldijodarsin, CH_3AsJ_2, wurde zuerst von Baeyer aus **Methylarsinoxyd**, CH_3AsO (s. d.), und Jodwasserstoffsäure [A. 107, 285], später von Klinger und Kreutz aus dem Tetrajodid, CH_3AsJ_4, durch Behandlung mit schwefliger Säure erhalten [A. 249, 152]. Zu seiner Darstellung verfährt man ähnlich, indem man auf Methylarsinsäure bei Gegenwart von überschüssiger Salz-

säure Jodkalium und schweflige Säure einwirken läßt [Auger, C. r. 142, 1151]. Es bildet lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Sm. 25°; oberhalb 200° verflüchtigt es sich unzersetzt. Löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Aethylarsindichlorid, Aethyldichlorarsin, $CH_3.CH_2.AsCl_2$, ist durch direkte Synthese zugänglich; es entsteht beim Zusammenbringen von Arsentrichlorid und Quecksilberdiäthyl nach der Gleichung:

$$AsCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)AsCl_2 + C_2H_5HgCl.$$

Schwach obstartig riechende, farblose Flüssigkeit vom Sd. 156°, von heftiger Reizwirkung auf die Haut sowie die Schleimhäute der Augen und der Nase; bewirkt eingeatmet Atemnot, Ohnmacht und lange andauernde Lähmung und Gefühllosigkeit der Extremitäten. In Wasser ist es ziemlich löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnis mischbar [La Coste, A. 208, 33—34].

Aethylarsindibromid, Aethyldibromarsin, $C_2H_5AsBr_2$. Aequimolekulare Mengen von Aethylarsin und Brom reagieren in Aetherlösung nach der Gleichung:

$$C_2H_5AsH_2 + Br_2 = C_2H_5AsBr_2 + H_2.$$

Die Umsetzung verläuft jedoch nicht glatt; nebenher entsteht ein ätherunlöslicher, brauner Körper. Das Bromarsin bildet ein Oel vom Sd. 192°. Vereinigt sich mit Platinchlorid zu der Verbindung $C_2H_5AsBr_2, PtCl_4$, gelblichweißen Kristallen [Dehn, Am. 40, 108—109].

Aethylarsindijodid, Aethyldijodarsin, $C_2H_5.AsJ_2$, kann analog dem Bromarsin aus Aethylarsin und Jod erhalten werden [Dehn, Am. 40, 108]. Entsteht ferner aus Diäthylarsinjodid und Jod nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_2AsJ + J_2 = [(C_2H_5)_2AsJ_3] = C_2H_5AsJ_2 + C_2H_5J$$

[Cahours, A. 116, 367].

3. Primäre Arsinoxyde und Arsinmonosulfide.

Methylarsinoxyd, CH_3AsO. Baeyer erhielt die Verbindung aus dem Dichlorid, CH_3AsCl_2, durch Behandeln mit Kaliumkarbonat [A. 107, 281]. Der Bildung des Arsinoxyds aus dem Arsin und Luftsauerstoff wurde bereits oben gedacht. Zur Darstellung reduziert man nach Auger methylarsinsaures Natrium mit schwefliger Säure, bringt die Lösung unter Sodazusatz zur Trockne und extrahiert das Produkt mit Benzol [C. r. 137, 926]. Oder man geht von fertigem Methylarsindijodid, CH_3AsJ_2, aus und kocht es in Benzollösung mit trockener Soda, bis Entfärbung eingetreten ist [Auger, C. r. 142, 1152]. Farblose Kristalle, die bei 95° schmelzen. Das Oxyd ist in Wasser löslich, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und zersetzt sich beim Destillieren.

Methylarsinsulfid, CH_3AsS, entsteht aus dem Dichlorid, CH_3AsCl_2, und Schwefelwasserstoff [Baeyer, A. 107, 279], ebenso aus dem Oxyd. Es bildet Blättchen oder kleine Säulen vom Sm. 110°, die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser lösen.

Aethylarsinsulfid, C_2H_5AsS, scheint sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Aethylarsin zu bilden:

$$C_2H_5AsH_2 + S_2 = C_2H_5AsS + H_2S$$

[Dehn, Am. 40, 110].

4. Primäre Arsintetrahalogenide.

Methylarsintetrachlorid, CH_3AsCl_4. Zur Darstellung behandelt man das Dichlorid bei − 10° mit Chlor:

$$CH_3AsCl_2 + Cl_2 = CH_3AsCl_4$$

Das so erhaltene kristallisierte Tetrachlorid zerfällt schon bei 0° nach der Gleichung:

$$CH_3AsCl_4 = CH_3Cl + AsCl_3.$$

[Baeyer, A. 107, 274].

Methylarsintetrajodid, CH_3AsJ_4, soll durch Versetzen einer konzentrierten Lösung von methylarsinsaurem Natrium mit starker Jodwasserstoffsäure, Aufnehmen der Abscheidung in Aether und Verdunsten des letzteren als Oel erhalten werden, das bei langem Stehen zu rotbraunen, sechsseitigen Tafeln erstarrt [Klinger, Kreutz, A. 249, 152].

5. Primäre Arsinsäuren.

Methylarsinsäure, $CH_3AsO(OH)_2$, der Typus der primären Arsinsäuren, wurde von Baeyer durch Behandlung von Methylarsindichlorid, CH_3AsCl_2, mit überschüssigem Silberoxyd, oder von Methylarsinoxyd mit Quecksilberoxyd, Ueberführung ins Bariumsalz und Zerlegung des letzteren durch Schwefelsäure gewonnen [A. 107, 289]. Eine „direkte Synthese" der Säure bzw. ihrer Salze fand G. Meyer [B. 16, 1440]; er ließ auf Trinatriumarsenit Jodmethyl in wässrig-alkoholischer Lösung einwirken. Dabei entsteht in guter Ausbeute methylarsinsaures Natrium nach der Gleichung:

$$AsO_3Na_3 + CH_3J = CH_3AsO_3Na_2 + NaJ.$$

Zur Erklärung des Vorgangs, der ein Seitenstück zur Bildung der Sulfosäuren aus Alkalisulfit und Halogenalkyl darstellt, kann man annehmen, daß das Trinatriumarsenit nach einer tautomeren Formel

$$Na{-}As\begin{cases}O\\ONa\\ONa\end{cases}$$

reagiert, oder aber daß zunächst Jodmethyl angelagert, dann Jodnatrium abgespalten wird:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & ONa \\ & \gt AsONa \\ J \swarrow & ONa \end{matrix} \rightarrow CH_3AsO(ONa)_2 + NaJ.$$

Durch diese „Meyersche Reaktion", die später von Klinger und Kreutz [A. 249, 149] und von Dehn [Am. 33, 136] modifiziert wurde, ist das methylarsinsaure Natrium leicht zugänglich geworden; da es überdies im Handel ist (vgl. unten), so kann es heute zweckmäßig zur Darstellung sämtlicher übriger Methylarsinverbindungen benutzt werden.

Die Methylarsinsäure, die endlich auch noch aus dem Methylarsin durch Oxydation entstehen kann [Palmer und Dehn, B. 34, 3597], bildet nach Dufet [C. 02, II, 1498] monokline, bis mehrere Zentimeter lange, nach der Basis entwickelte und spaltbare Tafeln (Sm. 161°). Sie löst sich leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit, und zwar lösen sich 82,9 Teile in 100 Teilen Wasser von 22° [Dehn, Mc Grath, C. 06, I, 1601]. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Methylarsindisulfid, CH_3AsS_2. Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Magnesiamischung in der Kälte keine Fällung; erst beim Erhitzen fällt ein Niederschlag aus, der das Magnesiumsalz (also nicht Magnesium-Ammoniumsalz) der Säure darstellt. Das gleiche Verhalten zeigen weitaus die meisten primären Arsinsäuren (auch die aromatischen); die Reaktion kann also zu ihrem Nachweis dienen, ferner zu ihrer Erkennung neben Arsensäure und Trennung von der letzteren. [Vgl. Dehn, Am. 33, 129; Dehn, Mc Grath, C. 06, I, 1601.] Zu diesem Ende versetzt man die (nicht zu konzentrierte) ammoniakalische Lösung mit Magnesiamischung: ein Niederschlag zeigt die Gegenwart von Arsensäure an. Nach längerem Stehen in der Kälte filtriert man und erhitzt das Filtrat zum Sieden; tritt dabei Fällung ein, so ist primäre Arsinsäure zugegen.

Auch mit Calciumchlorid gibt die ammoniakalische Lösung der Methylarsinsäure, sowie zahlreicher anderer primärer Arsinsäuren, erst beim Erwärmen einen Niederschlag des Calciumsalzes.

Von den Salzen der Methylarsinsäure ist bei weitem am wichtigsten das Dinatriumsalz, $CH_3AsO_3Na_2 + 6H_2O$. Seine Darstellung aus Natriumarsenit und Jodmethyl wurde bereits oben erwähnt. Es bildet ein weißes Kristallpulver, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion. Das Salz ist heute im Handel zu haben, da es, teilweise unter dem Namen „Arrhenal", medizinische Verwendung gefunden hat; es dient als Ersatz für anorganische Arsenpräparate bei

Hautkrankheiten, Malaria etc. [Gautier, C. r. 134, 329; vgl. auch Mouneyrat, C. r. 136, 696, 832. — D'Emilio jun., C. 02, II, 1277.] Hier ist auch das „Enesol" zu nennen, das aus äquimolekularen Mengen Methylarsinsäure und Quecksilbersalicylat hergestellt und in Wasser leicht löslich ist [Frey, Berliner klin. Wochenschr. 1911, 1171].

Mit der Zusammensetzung des Natriummethylarsinats sowie Methoden zu seiner titrimetrischen Bestimmung beschäftigen sich: Astruc, C. r. 134, 660; Adrian, Trillat, C. r. 134, 1231; über Nachweis und Bestimmung des Arsens im methylarsinsauren Natrium vgl. Brossani, C. 11, II, 1968; über die Giftigkeit Launoy, C. 11, I, 80; über qualitative Reaktionen: Vitali, C. 08, II, 1416. Reaktionen, Bestimmung: Bougault, C. 08, I, 589 und 07, II, 1110.

Das Mononatriumsalz der Methylarsinsäure, $CH_3AsO(OH)(ONa)+5H_2O$, wurde durch Eindunsten einer wäßrigen Lösung von äquimolekularen Mengen freier Säure und Dinatriumsalz gewonnen [Astruc und Baud, C. r. 139, 819; ebenda thermochemische Daten über die Natriumsalze]. Seine wäßrige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt; bei 130° verliert es sein Kristallwasser.

Methylarsinsaures Magnesium, $CH_3AsO_3Mg, 5H_2O$, kleine weiße Kristalle, leicht löslich in Säuren, schwer in Wasser [Dehn, Am. 33, 136]. Ueber die Darstellung vgl. unter Methylarsinsäure.

Methylarsinsaures Calcium, CH_3AsO_3Ca, H_2O, entsteht beim Erhitzen von wäßriger Methyldinatriumarsinatlösung mit Calciumchlorid als kristallinischer Niederschlag [Klinger und Kreutz, A. 249, 150].

Methylarsinsaures Barium, $CH_3AsO_3Ba + 5H_2O$, fällt aus der wäßrigen Lösung durch Alkoholzusatz in Nadeln [Baeyer, A. 107, 287].

Methylarsinsaures Silber, $CH_3AsO_3Ag_2$, aus dem Barium- oder Dinatriumsalz durch salpetersaures Silber, weiße perlmutterglänzende Blättchen [Baeyer, A. 107, 288; Klinger und Kreutz, A. 249, 152].

Eisensalze: Leprince, C. 08, I, 280.

Quecksilbersalze: Rich. Meyers Jahrbuch der Chemie, 14, 269 (1904).

Alkaloidsalze: Vitali, C. 05, I, 1599.

Dijodmethylarsinsäure, $(CHJ_2)AsO(OH)_2 + H_2O$. Durch Erhitzen von amorphem Arsen mit Jodoform in Gegenwart von Benzol oder Toluol erhielt Auger [C. r. 145, 810] ein schweres, schwarzes Oel, das bei der Oxydation mit Salpetersäure Dijodmethylarsinsäure (neben Tetrajodkakodylsäure) gab. Die Verbindung bildet große, gelbliche, verwitternde Tafeln. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, das Silbersalz ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Dimethylpyroarsinsäure, $(CH_3)_2As_2O_5H_2$. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 130° geht die Methylarsinsäure unter Wasserverlust in die Pyrosäure über:

$$2\,CH_3AsO(OH)_2 = H_2O + CH_3AsO(OH) . O . AsO(OH) . CH_3.$$

Analog entsteht deren Natriumsalz durch Erhitzen von Mononatrium-methylarsinat. Mit Wasser wird aus den Pyrokörpern Methylarsinsäure, bzw. deren Natriumsalz, zurückgebildet [Baud, C. r. 139, 411].

Homologe Alkylarsinsäuren. Die zur Darstellung der Methylarsinsäure benutzte „Meyersche Reaktion" ist weiterer Ausdehnung fähig; ersetzt man das Jodmethyl durch die homologen Halogenalkyle, so erhält man in bequemer Weise die homologen, primären Alkylarsinsäuren [Dehn]. Von diesen ist die

Aethylarsinsäure, $CH_3 . CH_2 . AsO_3H_2$, zuerst 1860 von Cahours (C. r. 50, 1022) durch Einwirkung von Silberoxyd auf Aethyldijodarsin, $C_2H_5AsJ_2$, erhalten worden. Sie entsteht ferner nach La Coste [A. 208, 34] durch Behandeln des Aethyldichlorarsins mit verdünnter Salpetersäure. Ueber ihre Darstellung aus Jodäthyl und Kaliumarsenit vgl. Dehn, Am. 33, 129. Die Säure scheidet sich beim Eindunsten ihrer alkoholischen Lösung in kleinen farblosen Kristallen ab. Sm. 99,5°. 100 Teile Wasser lösen bei 27° 70 Teile, bei 40° 112 Teile, 100 Teile Alkohol (95%ig) bei 25° 39,4 Teile der Säure [Dehn und Mc. Grath, C. 06, I, 1601]. Unter der Einwirkung von Kaliumpermanganat wird Aethylarsinsäure zum Teil vollständig verbrannt, zum Teil in Essigsäure und Arsensäure gespalten [La Coste, A. 208, 35].

Aethylarsinsaures Kalium bildet nach La Coste [loc. cit.] eine farblose, strahlig kristallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser anzieht und zerfließt. Es ist auch in Alkohol löslich.

Aethylarsinsaures Magnesium, $C_2H_5AsO_3Mg.H_2O$. In Form dieses Salzes isolierte Dehn [Am. 33, 129] die nach der Meyerschen Reaktion aus Jodäthyl und Kaliumarsenit gebildete Aethylarsinsäure. Die Verbindung scheidet sich in kleinen, kugeligen Massen aus und ist in Säuren leicht löslich.

Aethylarsinsaures Silber, $C_2H_5AsO_3Ag_2$, kristallisiert in gelblichen, perlmutterglänzenden Schuppen [La Coste].

Propylarsinsäure, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . AsO_3H_2$. Dehn erhielt die Säure aus Kaliumarsenit und n-Propyljodid. Aus dem Reaktionsgemisch wurde sie in Form des Magnesiumsalzes isoliert, letzteres durch die berechnete Menge Schwefelsäure zerlegt und die freie Arsinsäure mit Alkohol extrahiert [C. 06, I, 1601]. Sie bildet Nadeln vom Sm. 125°, die sich in Wasser und Alkohol lösen, nicht aber in Aether. 100 Teile Wasser lösen bei 26° 48 Teile der Säure. In völlig analoger Weise stellte Dehn [loc. cit.] auch die

Isoamylarsinsäure, $C_5H_{11}AsO_3H_2$, dar. Perlmutterglänzende Kristallschuppen; 100 Teile Wasser lösen bei 28° 0,82 Teile, 100 Teile Alkohol (95%ig) bei 21° 2,20 Teile. Die Säure ist unlöslich in Aether; sie schmilzt bei 194°, ist unterhalb 240° beständig und zerfällt bei vierstündigem Erhitzen auf 285° nach der Gleichung:

$$2C_5H_{11}AsO_3H_2 = 2C_5H_{11}OH + As_2O_3 + H_2O$$

[Dehn, Am. 40, 116].

6. Primäre Alkylarsindisulfide.

Behandelt man die (salzsaure) wäßrige Lösung der Arsinsäure mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die Alkylarsindisulfide, $RAsS_2$, als ölige, gelbgefärbte Abscheidungen.

Methylarsindisulfid, CH_3AsS_2. Gelbe, gummiartige Masse, die auch nach längerer Zeit und beim Abkühlen nicht erstarrt, von höchst widrigem Geruch. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in Natronlauge wird es durch Säuren wieder abgeschieden, verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Methylarsinsäure [G. Meyer, B. 16, 1440; Klinger und Kreutz, A. 249, 158].

Nach den älteren Autoren soll sich Methylarsindisulfid beim Erhitzen in Arsensulfid und Methylsulfid spalten. Nach Dehn verläuft jedoch die Reaktion gemäß der Gleichung:

$$3\,CH_3AsS_2 = (CH_3)_3AsS + As_2S_5$$ [vgl. Aethylarsindisulfid].

Das gebildete Trimethylarsinsulfid riecht ähnlich wie Methylsulfid, und dies hat offenbar die Veranlassung zu der früheren Auffassung gegeben.

Ueber methylsulfarsinsaures Natrium, $CH_3AsS_2Na_2 + 4H_2O$, vgl. Launoy, C. 11, I, 80.

Aethylarsindisulfid, $CH_3.CH_2AsS_2$. Viskoses, hellgelbes Oel von sehr unangenehmem Geruch. D^{24} 1,88. Löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Ligroin, gar nicht in Wasser, Alkohol, Aether. Bildet beim Erhitzen auf 195° Triäthylarsinsulfid, $(C_2H_5)_3AsS$ [Dehn, Am. 88, 188].

n-Propylarsindisulfid, $C_3H_7AsS_2$, bildet ein dickes, hellgelbes Oel vom spezifischen Gewicht 1,8, das unterhalb — 10° zu einer gummösen Masse erstarrt [Dehn, C. 06, I, 1601].

Isoamylarsindisulfid, $C_5H_{11}AsS_2$. Hellgelbes, viskoses Oel, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt und nicht unzersetzt destillierbar ist [Dehn, loc. cit.].

7. Primäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem (bzw. vervielfachtem) Arsenatom.

Arsenmethyl, vielleicht $(CH_3As)_2 = CH_3As{:}AsCH_3$(?). Reduziert man nach Auger [C. r. 138, 1705] Methylarsinsäure mit Natriumhypophosphit und Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, so scheidet sich ein gelbes, schweres Oel ab, das durch Rektifikation im Vakuum gereinigt werden kann. Es besitzt einen kräftig lauchartigen Geruch, ist mit Wasser nicht mischbar, wenig löslich in Alkohol, leichter in

heißem Eisessig, sehr leicht in Benzol. Sd. 190° bei 18 mm. An der Luft oxydiert sich der Körper langsam, rasch in Benzollösung. Durch Salzsäure wird er polymerisiert, mit Halogenen entstehen die Methylarsinhalogenide CH_3AsHlg_2; Jodmethyl reagiert nach der Gleichung:

$$(CH_3As)_2 + 3\,CH_3J = CH_3AsJ_2 + (CH_3)_4AsJ.$$

Polymeres Arsenmethyl,

$$(CH_3As)_4 = \begin{array}{c} CH_3As—AsCH_3 \\ |\quad\quad\quad| \\ CH_3As—AsCH_3 \end{array} \; (?).$$

Diese Verbindung soll in dem roten Körper vorliegen, der bei der Einwirkung von Methylarsin auf Methylarsinoxyd entsteht gemäß der Gleichung:

$$2\,CH_3AsH_2 + 2\,CH_3AsO = (CH_3)_4As + 2\,H_2O$$

[Dehn, Am. 40, 108].

Ein anderes polymeres Arsenmethyl, $(CH_3As)_x$, wird als schwarzbraunes, leicht mit Arsen zu verwechselndes Pulver erhalten, wenn man die Reduktion der Methylarsinsäure mit Hypophosphit bei Gegenwart von Salzsäure [statt Schwefelsäure] vornimmt [Bougault, C. 08, I, 589; Auger, C. r. 138, 1707]. Dieser Körper soll auch entstehen, wenn man Dimethylarsin, CH_3AsH, im geschlossenen Rohr auf 335° erhitzt [Dehn, Am. 35, 9]. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom spaltet er sich nach der Gleichung:

$$3\,CH_3As = \underset{\text{Trimethylarsin}}{(CH_3)_3As} + As_2.$$

Arsenäthyl entsteht analog wie die Methylverbindung und bildet ebenfalls ein gelbes Oel, das sich weniger leicht polymerisiert [Auger, C. r. 138, 1707].

II. Die sekundären Arsinverbindungen.

1. Sekundäre Arsine.

Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$. Diese Verbindung wurde als erstes Arsin, d. h. als erster Körper, der am Arsen außer dem Kohlenstoffrest noch Wasserstoff gebunden enthält, im Jahre 1894 von Palmer erhalten [B. 27, 1378]. Er reduzierte Dimethylarsinchlorid (Kakodylchlorid), $(CH_3)_2AsCl$, mit platiniertem Zink und Salzsäure in Alkohol; aus den gewaschenen und getrockneten Gasen kondensierte sich das Dimethylarsin in der Kältemischung zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit. Dehn und Wilcox haben die Substanz später eingehend

untersucht [Am. 35, 8 ff.]. Dimethylarsin siedet unter 747 mm Druck bei 35,6°, unter einem Druck von 1,74 Atmosphären bei 55°; spez. Gew. bei 29° : 1,213; die Substanz ist in jedem Verhältnis mit Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol mischbar. Zum Sauerstoff besitzt Dimethylarsin eine derartige Affinität, daß es sich an der Luft entzündet; es wirkt daher stark reduzierend. Auch mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Schwefel etc. reagiert es sehr energisch. [Ausführliche Beschreibung der einzelnen Reaktionen: Dehn, loc. cit.] Wie die primären Arsine besitzt es kaum basische Eigenschaften; trockener Brom- oder Jodwasserstoff wird zwar absorbiert, die entstandenen Verbindungen zerfallen aber leicht nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2AsH, HBr = \underset{\text{Kakodylbromid}}{(CH_3)_2AsBr} + H_2.$$

Auch das schwefelsaure Dimethylarsin, $[(CH_3)_2AsH]_2, H_2SO_4$, das große prismatische Kristalle bildet, zersetzt sich langsam an der Luft, schnell in Wasser. Endlich wurden, wenn auch noch nicht in reiner Form, folgende Salze beobachtet: $[(CH_3)_2AsH]_2H_2PtCl_6$; ferner $(CH_3)_2AsH, H_2PtCl_6$, welches unter Verlust von HCl in $(CH_3)_2AsCl, PtCl_4$ übergeht [Dehn, loc. cit.].

Diäthylarsin, $(C_2H_5)_2AsH$. Bei der Einwirkung von gewissen Schimmelpilzen, insbesondere Penicillium brevicaule, auf (anorganische) Arsenverbindungen entwickelt sich ein Gas von stark lauchartigem Geruch und äußerst giftigen Eigenschaften [Gosios biologischer Nachweis des Arsens; vgl. B. 30, 1024]. Dieses Gas, dem auch die in Räumen mit arsenhaltigen Tapeten beobachteten Vergiftungen zur Last gelegt werden [vgl. dagegen jedoch Emmerling, B. 29, 2728; 30, 1026], soll nach Biginelli Diäthylarsin sein und beim Einleiten in salzsaure Sublimatlösung eine farblose, kristallisierte Verbindung $(C_2H_5)_2AsH, 2\,HgCl_2$ vom Sm. 255—256° liefern [C. 1900, II, 1067; 1100]. Vgl. hierzu auch Pool, C. 19, II, 1744.

Di-n-propylarsin, $(C_3H_7)_2AsH$. Dieser Körper soll nach Partheil [Ar. 237, 137 (1899)] bei der trockenen Destillation des vermeintlichen „Hexapropyldiarsoniumhydroxyds" (in Wirklichkeit Tetrapropylarsoniumhydroxyd, s. d. sowie „Hexaalkyldiarsoniumverbindungen") im Wasserstoffstrom neben anderen Spaltungsprodukten auftreten.

Diisoamylarsin, $(C_5H_{11})_2AsH$, wird durch Reduktion der Diisoamylarsinsäure, $(C_5H_{11})_2AsO \cdot OH$, mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute erhalten [Dehn und Wilcox, Am. 35, 58]. Es bildet eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, der mehr an Amylalkohol als an Arsine erinnert, und siedet unter 99 mm Druck bei 150°. Bei dreistündigem Erhitzen auf 240—260° zersetzt es sich;

wobei neben Arsen und Wasserstoff Triisoamylarsin, $(C_5H_{11})_3As$, und Kohlenwasserstoffe entstehen [Dehn, Am. 40, 116].

2. Sekundäre Halogenarsine.

Dimethylchlorarsin, Kakodylchlorid, $(CH_3)_2AsCl$, wird durch Destillation des rohen Kakodyloxydes (s. d.) mit starker Salzsäure und Quecksilberchlorid erhalten [Bunsen, A. 37, 31]. Heute, wo die Kakodylsäure Handelsprodukt ist, geht man jedoch nach Auger [C. r. 142, 1152] bequemer von dieser aus, indem man sie in überschüssiger Salzsäure löst und die berechnete Menge Natriumhypophosphit zufügt:

$$2(CH_3)_2AsO_2H + 2H_3PO_2 + 2HCl = 2(CH_3)_2AsCl + 2H_2O + 2H_3PO_3.$$

Oder man trägt [Auger, loc. cit.] Kakodylsäure allmählich in gut gekühltes Phosphortrichlorid ein, zersetzt das nach der Gleichung:

$$3R_2AsO(OH) + 4PCl_3 = 3R_2AsCl + P(OH)_3 + 3POCl_3$$

gebildete Phosphoroxychlorid durch kalte, konzentrierte Salzsäure und unterwirft das Gemisch der fraktionierten Destillation. Kakodylchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, die unzersetzt etwas über 100° siedet und einen durchdringenden, furchtbar widerlichen, heftig reizenden Geruch besitzt. Es ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Liefert mit Kali Kakodyloxyd, mit Chlor Kakodyltrichlorid, $(CH_3)_2AsCl_3$, durch Reduktion mit Zink und Salzsäure Dimethylarsin. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit fahler Flamme. Mit Metallchloriden vereinigt es sich zu Doppelverbindungen:

$2[(CH_3)_2AsCl], Cu_2Cl_2$ [Bunsen, A. 42, 22]

$2[(CH_3)_2AsCl], PtCl_4$ [Bunsen, Berzelius Jahresbericht 21, 500].

Basisches Dimethylarsinchlorid, $6(CH_3)_2AsCl + [(CH_3)_2As]_2O$ (Kakodyloxyd)

entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit verdünnter Salzsäure und bildet eine Flüssigkeit vom Sd. 109° [Bunsen, A. 37, 49].

Dimethylbromarsin, Kakodylbromid, $(CH_3)_2AsBr$ wird durch Destillation von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid mit höchstkonzentrierter Bromwasserstoffsäure erhalten [Bunsen, A. 37, 36]; es entsteht ferner neben Tetramethylarsoniumbromid (s. d.) aus Kakodyl und Brommethyl [Cahours, Riche, A. 92, 362]:

$$(CH_3)_2As-As(CH_3)_2 + 2CH_3Br = (CH_3)_2AsBr + (CH_3)_4AsBr.$$

Das Bromarsin bildet ein gelbes Oel; sein Bromwasserstoffadditionsprodukt, $(CH_3)_2AsBr, HBr$, resultiert als Hauptprodukt bei der Einwirkung von etwas mehr als 1 Mol. Brom auf Dimethylarsin:

$$(CH_3)_2AsH + Br_2 = (CH_3)_2AsBr, HBr;$$

weiße, tafelförmige, luftbeständige Kristalle [Dehn, Wilcox, Am. 35, 15].

Basisches Dimethylarsinbromid, $6(CH_3)_2AsBr + [(CH_3)_2As]_2O$, gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit; Darstellung entsprechend der Chlorverbindung [Bunsen, A. 37, 59].

Dimethyljodarsin, Kakodyljodid, $(CH_3)_2AsJ$, Oel vom Sd. 160°. Darstellung durch Destillation von Kakodyloxyd mit starker Jodwasserstoffsäure [Bunsen, A. 37, 52], ferner durch Einwirkung von Jodmethyl auf Kakodyl neben Tetramethylarsoniumjodid [Cahours, Riche, A. 92, 362]. Das Jodwasserstoffadditionsprodukt, $(CH_3)_2AsJ . HJ$, aus Dimethylarsin und Jod, bildet große, hellgelbe Nadeln, die bei 160° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 175° schmelzen [Dehn, Wilcox, Am. 35, 17].

Basisches Dimethylarsinjodid, $6(CH_3)_2AsJ + [(CH_3)_2As]_2O$, gelbe Kristalle, unzersetzt flüchtig, entsteht neben Kakodyljodid bei der Destillation von Kakodyloxyd mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure [Bunsen, A. 37, 54].

Dimethylarsinfluorid, Kakodylfluorid, $(CH_3)_2AsF$, farblose Flüssigkeit von unerträglichem, stechendem Geruch, Darstellung entsprechend dem Kakodylchlorid [Bunsen, A. 37, 38].

Dimethylarsincyanid, Kakodylcyanid, $(CH_3)_2AsCN$, entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit konzentrierter Cyanwasserstoffsäure, besser durch Behandeln des Oxydes mit starker Quecksilbercyanidlösung und nachfolgende Destillation. Glänzende Säulen, die bei 33° schmelzen und bei 140° sieden, wenig löslich in Wasser und von außerordentlicher Giftigkeit [Bunsen, A. 37, 23].

Von homologen Verbindungen sind noch beschrieben:

Diäthylarsinjodid, $(C_2H_5)_2AsJ$, ein in Wasser unlösliches Oel vom Sd. 228—232° [Cahours und Riche, A. 92, 365].

Basisches Diisoamyl-arsinchlorid,

$$6(C_5H_{11})_2AsCl, [(C_5H_{11})_2As]_2O,$$

wurde von Dehn und Wilcox [Am. 35, 49—50] erhalten durch Kondensation von Arsentrichlorid und Isoamylchlorid mittels Natrium in Aether, wobei im wesentlichen folgende Reaktion vor sich geht:

$$2C_5H_{11}Cl + AsCl_3 + 4Na = (C_5H_{11})_2AsCl + 4NaCl.$$

Durch Destillation im Vakuum resultiert die Verbindung als farbloses, charakteristisch, wenn auch weniger intensiv als Kakodylchlorid riechendes Oel vom Sd. 148° bei 33 mm, 268° unter 750 mm Druck; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es löslich, unlöslich in Wasser.

3. Sekundäre Arsinoxyde und -monosulfide.

Kakodyloxyd, Dimethylarsinoxyd, $[(CH_3)_2As]_2O$. Diese Substanz, von der die Chemie der organischen Arsenverbindungen ihren Ausgang genommen hat, bildet den Hauptbestandteil der von Cadet im Jahre 1760 durch Destillieren von Arsentrioxyd mit essigsaurem Kalium bereiteten „rauchenden arsenikalischen Flüssigkeit". Der Mechanismus der Reaktion, die Natur und das Verhalten der Produkte wurde aber erst in den Jahren 1837—1843 durch die klassischen Arbeiten Bunsens aufgeklärt [vgl. insbesondere A. 37, 12 und 57; 42, 14; 46, 1]. Danach verläuft die Bildung des Kakodyloxyds im wesentlichen nach der Gleichung:

$$4\,CH_3COOK + As_2O_3 = [(CH_3)_2As]_2O + 2\,K_2CO_3 + 2\,CO_2.$$

Infolge einer Nebenreaktion entsteht gleichzeitig ein wenig Kakodyl (s. d.) und diese Beimischung bewirkt, daß das rohe Reaktionsprodukt an der Luft raucht und selbstentzündlich ist. Zur Reinigung führt man es durch Destillation mit Quecksilberchlorid und Salzsäure in reines Kakodylchlorid (s. d.) über; dieses liefert dann durch Destillation mit Kali das reine Kakodyloxyd [Baeyer, A. 107, 282] als ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel von unerträglichem, heftig reizendem und Uebelkeit hervorrufendem Geruch, das nun an der Luft nicht mehr raucht und nicht mehr selbstentzündlich ist. Es erstarrt bei — 25° zu Kristallschuppen und siedet bei 120°; spez. Gew. 1,462 bei 15°, Dampfdichte 7,55 entsprechend der Formel $[(CH_3)_2As]_2O$. — Durch Oxydationsmittel, wie z. B. Quecksilberoxyd, geht das Oxyd in Kakodylsäure über, aus der es umgekehrt durch Reduktion mit phosphoriger Säure entsteht. Kakodyloxyd reagiert neutral, verbindet sich jedoch, wie oben bei den Kakodylhalogeniden gezeigt, mit Säuren. Von weiteren Verbindungen seien noch angeführt:

$[(CH_3)_2As]_2O, 2\,HgCl_2$, entsteht aus den Komponenten (auch bei Verwendung des „rohen" Kakodyloxyds). Rhombische Tafeln, löslich in heißem Wasser; gibt, mit starker Salzsäure destilliert, Kakodylchlorid, $(CH_3)_2AsCl$.

$[(CH_3)_2As]_2O \cdot PtCl_2 + H_2O$, farblose Nadeln, entsteht beim Umkristallisieren des Salzes $2\,(CH_3)_2AsCl \cdot PtCl_2$ (s. o.) aus kochendem Wasser. — Durch Umsetzung mit KBr bzw. KJ bzw. Silbersalzen sind daraus erhalten worden:

$[(CH_3)_2As]_2O \cdot PtBr_2 + H_2O$: farblose Kristalle;
$[(CH_3)_2As]_2O \cdot PtJ_2 + H_2O$: gelbe, feine Schuppen;
$[(CH_3)_2As]_2O \cdot Pt(NO_3)_2 + H_2O$ und $[(CH_3)_2As]_2O \cdot PtSO_4 + H_2O$.

Kakodylsulfid, $[(CH_3)_2As]_2S$, wurde von **Bunsen** beim Destillieren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von Bariumsulfhydrat, $Ba(SH)_2$, erhalten [A. 37, 16]. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefel auf **Dimethylarsin** [**Dehn** und **Wilcox**, Am. 35, 36], sowie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wäßrige Lösung von Kakodylsäure:

$$2(CH_3)_2AsO(OH) + 3H_2S = [(CH_3)_2As]_2S + S_2 + 4H_2O.$$

Es bildet ein widrig riechendes Oel vom Sd. 211°. Mit Schwefel vereinigt es sich leicht zum **Disulfid**, $[(CH_3)_2As]_2S_2$ (s. d.), mit Kupfersulfid zu der Verbindung $[(CH_3)_2As]_2S, 3CuS$ [**Bunsen**, A. 46, 47].

Dem Kakodyloxyd bzw. -sulfid homolog sind:

Diisoamylarsinoxyd, Isoamyl-kakodyloxyd, $[(C_5H_{11})_2As]_2O$. Diese Verbindung dürfte in dem weißen, seifenartigen Körper vorliegen, der sich beim Destillieren des basischen Diisoamyl-arsinchlorids (s. d.) abscheidet [**Dehn** und **Wilcox**, Am. 35, 50]; entsteht auch durch Oxydation des **Diisoamylarsins** an der Luft [ebenda, S. 53—54].

Diisoamyl-arsinsulfid, $[(C_5H_{11})_2As]_2S$, wird durch Behandeln des entsprechenden Chlorids mit Schwefelwasserstoff erhalten und bildet Kristalle vom Sm. 29—30° [**Dehn**, **Wilcox**, Am. 35, 52].

4. Sekundäre Arsintrihalogenide.

Kakodyltrichlorid, $(CH_3)_2AsCl_3$, entsteht aus dem Monochlorid und Chlor. Zur Darstellung behandelt man Kakodylsäure mit Phosphorpentachlorid [**Baeyer**, A. 107, 263]:

$$(CH_3)_2AsO(OH) + 2PCl_5 = (CH_3)_2AsCl_3 + 2POCl_3 + HCl.$$

Wie schon diese Reaktion vermuten läßt, verhält sich die Verbindung wie ein **Säurechlorid**, sie raucht an der Luft und regeneriert mit Wasser Kakodylsäure. Aus Aether kristallisiert Kakodyltrichlorid in durchsichtigen Säulen; bei 40—50° zerfällt es in **Chlormethyl** und **Monomethyl-arsindichlorid** (s. d.):

$$(CH_3)_2AsCl_3 \rightarrow CH_3Cl + CH_3AsCl_2.$$

Diäthylarsintrichlorid wurde in Verbindung mit Quecksilberoxyd als $(C_2H_5)_2AsCl_3 . 2HgO$ bei der Einwirkung von Sublimat auf Tetraäthyldiarsin (s. d.) erhalten und bildet ein Kristallpulver [**Landolt**, A. 92, 369].

Diisoamylarsinchloriddibromid, $(C_5H_{11})_2AsClBr_2$, resultiert durch Behandeln von Diisoamylarsinchlorid in Aether mit ätherischer Bromlösung bis zur Gelbfärbung. Weiße, kristallinische, wie Chloralhydrat riechende Substanz vom Sm. 124—125°, leicht löslich in Aether

und Chloroform, wenig in Benzol. Bildet mit Wasser langsam, schneller bei Gegenwart von Ammoniak, Diisoamylarsinsäure [Dehn und Wilcox, Am. 35, 51].

5. Sekundäre Arsinsäuren und die entsprechenden Arsinsulfide.

Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure, $(CH_3)_2AsO(OH)$. Diese Verbindung bildet sich im allgemeinen stets dann, wenn Kakodylverbindungen mit dreiwertigem Arsen der Oxydation unterworfen werden, insbesondere bei der Behandlung von Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd [Bunsen, A. 46, 2]. Eine interessante Bildungsweise, die in Parallele zu setzen ist mit der Entstehung der Monomethylarsinsäure aus Natriumarsenit und Jodmethyl, lehrte Auger [C. r. 137, 925] kennen; der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$CH_3AsO + 2NaOH + CH_3J = (CH_3)_2AsO(ONa) + NaJ + H_2O$$

und bedeutet eine Erweiterung der Meyerschen Reaktion (s. d.).

Die Kakodylsäure stellt geruchlose, schiefrhombische Säulen dar, die bei 200° schmelzen und in Wasser, wie auch in Alkohol sehr leicht löslich sind. In wäßriger Lösung reagiert sie gegen Methylorange neutral; mit Phenolphtalein als Indikator titriert, verbraucht sie ein Mol. NaOH [Imbert und Astruc, C. 99, II, 1033]. Sie verhält sich also als einbasische Säure; ihre Neutralisationswärme beträgt 14,09 bis 14,12 Cal. [Imbert, C. r. 129, 1244]. Die Kakodylsäure besitzt jedoch außer ihren sauren auch basische Eigenschaften; so bindet sie starke Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen, gehört also zu den „amphoteren Elektrolyten"[1]).

Gegen Oxydationsmittel ist die Säure sehr beständig. [Vgl. La Coste, A. 208, 32.] Mit Reduktionsmitteln bildet sie je nach den Bedingungen Kakodyloxyd oder Kakodylchlorid (s. d.), was wegen des intensiven Geruchs dieser Körper zu ihrer Erkennung dienen kann. [Vgl. Bougault, C. 03, I, 539.] Mit Phosphorpentachlorid entsteht Kakodyltrichlorid. In analytischer Beziehung wichtig ist, daß die Kakodylsäure wie auch andere sekundäre Arsinsäuren im wesentlichen lösliche Salze bilden; so geben sie auch mit Magnesiamischung weder in der Kälte noch in der Siedehitze Niederschläge. [Unterschied von der Arsensäure und den primären Arsinsäuren.]

Die Kakodylsäure ist im Gegensatz zu den Kakodylverbindungen mit dreiwertigem Arsen relativ ungiftig [Bunsen, A. 46, 1; Zeno,

[1]) Hierzu sowie zur Frage nach der Basizität und der Natur der Kakodylsäure, ob sie als Pseudosäure aufzufassen ist oder nicht, vgl. v. Zawidzki, B. [illegible]; 37, 153, [illegible]. — Hantzsch, B. 37, 1076; 2705. — Johnston, B. 37, [illegible]. — Bredig, B. 37, 4140. — P. Th. Müller und Bauer, C. r. 138, 1099.

C. 11, 417; vgl. dagegen Schulz, B. 12, 22]. Diese Eigenschaft wurde die Veranlassung, die Säure (ebenso wie Methylarsinsäure, s. d.) bzw. ihre Salze als Ersatz anorganischer Arsenpräparate in die Therapie einzuführen. So sind denn heute Kakodylsäure und verschiedene Kakodylate im Handel und finden z. B. gegen Anämien und Chlorose medizinische Verwendung. Am wichtigsten ist das kakodylsaure Natrium, $(CH_3)_2AsO(ONa)$, $3H_2O$, ein weißes Kristallpulver, äußerst löslich in Wasser, auch in Alkohol löslich. [Ausscheidung desselben und Bestimmung der Kakodylsäure im Harn: Imbert und Badel, C. r. 130, 581; Vitali, C. 01, II, 1212. Toxikologischer Nachweis der Kakodylsäure: Ganassini, C. 03, I, 767. Nachweis und Bestimmung des Arsens im Natriumkakodylat, Prüfung desselben: Bressanin, C. 11, II, 1965 und 1956].

Eine Kombination aus Natriumkakodylat und Extractum cerebri ist das „Arsenocerebrin", das gegen Epilepsie angewandt wird [C. 11, II, 1945].

Ueber weitere Salze der Kakodylsäure (mit Na, K, Li, Ag, Ca, Ba, Hg^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Codeïn), sowie Vorschriften betreffend ihre Darstellung, Prüfung und therapeutische Anwendung vgl. Siboni, C. 02, I, 744; über das Bariumsalz auch Annoni, C. 05, II, 751; ferner Mercks Index.

Kakodylsaures Silber, $(CH_3)_2AsO_2Ag$, bildet lange, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; vereinigt sich mit freier Säure zu $(CH_3)_2AsO_2Ag$, $2(CH_3)_2AsO_2H$, mit Silbernitrat zu $(CH_3)_2AsO_2Ag$, $AgNO_3$; letzteres bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Schuppen [Bunsen, A. 46, 12—13].

Die salzartigen Verbindungen der Kakodylsäure mit Säuren entstehen durch direkte Vereinigung der Komponenten. Beschrieben sind: $(CH_3)_2AsO_2H$, HCl, in Blättern kristallisierend, wird durch Wasser wieder rückwärts gespalten und zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrom nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2AsO_2H, HCl + 2\,HCl = (CH_3)AsCl_2 + CH_3Cl + 2\,H_2O.$$

$(CH_3)_2AsO_2H$, HBr, sehr unbeständiger Sirup. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht unter Reduktion Kakodyljodid. Durch Auflösen von Kakodylsäure in starker Flußsäure soll eine in Prismen kristallisierende Verbindung $(CH_3)_2AsO_2H, HF + (CH_3)_2AsF_3$ resultieren [Bunsen, A. 46, 45]. Ueber Kakodylsäureester und Guajakolkakodylat („Kakodyliakol"), zwei gegen Tuberkulose empfohlene Präparate, vgl. Astruc und Murco, C. 01, I, 227.

Symmetrische Tetrajod-kakodylsäure, Bisdijodmethylarsinsäure, $(CHJ_2)_2AsO.OH$, erhielt Auger [C. r. 145, 810] (neben

Dijodmethylarsinsäure, s. d.), als er den durch Erhitzen von amorphem Arsen mit Jodoform in Benzol (Toluol) resultierenden schwarzen Körper mit Salpetersäure oxydierte:

$$3\,CHJ_3 + 2\,As = (CHJ_2)_2AsJ + (CHJ_2)AsJ_2.$$

$$(CHJ_2)_2AsJ + 3\,HNO_3 = (CHJ_2)_2AsO_2H + 3\,NO_2 + H_2O.$$

Die Tetrajodkakodylsäure stellt kleine schwefelgelbe Kristalle dar, die in heißem Eisessig löslich, in Wasser nicht löslich sind.

Natriumsalz, $(CHJ_2)_2AsO_2Na + 6\,H_2O$, große gelbliche Tafeln, leicht löslich in Wasser.

Kakodyldisulfid, $[(CH_3)_2As]_2S_2$, entsteht direkt aus dem Monosulfid (s. o.) und Schwefel [Bunsen, A. 46, 16], ferner bei Einwirkung hinreichender Schwefelmengen auf Dimethylarsin [Dehn und Wilcox, Am. 35, 36]. Es kristallisiert in rhombischen Tafeln vom Sm. 50°; bildet mit Metallsalzen thiokakodylsaure Salze (s. d.).

Thiokakodylsäure, $(CH_3)_2AsS(SH)$ [vgl. Bunsen, A. 46, 28]. Die freie Säure ist unbekannt; versucht man sie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wäßrige Kakodylsäurelösung darzustellen, so erhält man unter Reduktion Kakodylmonosulfid. Dagegen lassen sich ihre Salze, die Thiokakodylate, darstellen, wenn man kakodylsaure Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt:

$$(CH_3)_2AsO_2Me + 2\,H_2S = (CH_3)_2AsS_2Me + 2\,H_2O.$$

Bekannt sind das Blei-, Wismut-, Antimon-, Cupro- und Aurothiokakodylat.

Homologe Dialkylarsinsäuren. Diäthylarsinsäure, Äthylkakodylsäure, $(C_2H_5)_2AsO(OH)$. Das dem freien Kakodyl homologe Tetraäthyldiarsin, $[(C_2H_5)_2As]_2$ (s. d.), gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Diäthylarsinsäure, vom Sm. ca. 190° [Landolt, A. 92, 365 u. ff.]; bildet ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliches saures Bariumsalz von der Zusammensetzung:

$$[(C_2H_5)_2AsO_2]_2Ba,\ (C_2H_5)_2AsO_2H + 2\,H_2O.$$

Dipropylarsinsäure, n-Propylkakodylsäure,
$(C_3H_7)_2AsO \cdot OH$,

farblose, glänzende Blättchen oder Nädelchen vom Sm. 123°, hat Partheil [B. 31, 596; Ar. 237, 134 u. ff.] aus den Spaltungsprodukten isoliert, die bei der Vakuumdestillation des vermeintlichen „Hexapropyldiarsoniumhydroxyds" (in Wirklichkeit Tetrapropylarsoniumhydroxyd, s. d. sowie „Hexaäthyldiarsoniumverbindungen") auftreten.

Diisoamylarsinsäure, $(C_5H_{11})_2AsO_2H$, $2\,H_2O$, entsteht aus dem entsprechenden Chloriddibromid (s. d.), $(C_5H_{11})_2AsClBr_2$, durch Wasser bzw. wäßriges Ammoniak, einfacher aus dem Monochlorid durch

Oxydation mit Brom bei Gegenwart von Wasser; große Schuppen vom Sm. 153—154°, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, nicht löslich in Aether [Dehn und Wilcox, Am. 35, 52].

6. Sekundäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetraalkyldiarsine, Kakodyle.

Der schlechtweg „Kakodyl" genannte Körper wurde schon oben als Bestandteil der Cadetschen Flüssigkeit erwähnt. Im reinen Zustande erhielt Bunsen das Kakodyl durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 90—100° in einer Kohlensäureatmosphäre [A. 37, 1; 42, 14; 46, 1]:

$$2(CH_3)_2AsCl + Zn = [(CH_3)_2As]_2 + ZnCl_2.$$

Es entsteht auch durch Einwirkung von überschüssigem Natriumhypophosphit auf eine salzsaure Kakodylsäurelösung [Auger, C. r. 142, 1155], sowie in geringer Menge aus Methyljodid und Arsennatrium [Cahours und Riche, A. 92, 361]. Bunsen glaubte im Kakodyl das Radikal, das in den Kakodylverbindungen die Rolle eines Elementes spielt, im freien Zustand vor sich zu haben. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist; vielmehr kommt dem freien Kakodyl (wie dem Cyan) die verdoppelte Formel:

$$(CH_3)_2As—As(CH_3)_2$$

zu, entsprechend der Dampfdichte = 7,1. Kakodyl stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, in Wasser wenig lösliches Oel von widrigem Geruch dar, das schwerer als Wasser ist, bei 170° siedet und bei — 6° zu Kristallen erstarrt; an der Luft sowie in Chlorgas entzündet es sich. Treffend charakterisiert es Bunsen als ein „wahres organisches Element"; dementsprechend oxydiert es sich (bei gemäßigtem Luftzutritt) zu dem mit Säuren Salze bildenden Oxyd, vereinigt sich direkt mit Schwefel zu Sulfiden, mit den Halogenen zu Haloidverbindungen. Bemerkenswert ist noch die Einwirkung von Halogenalkyl [Cahours, A. 122, 206]:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,CH_3J = (CH_3)_2AsJ + (CH_3)_4AsJ;$$

es entsteht hierbei also neben Kakodyljodid ein quartäres Arsoniumjodid, im Falle der Anwendung von Jodmethyl Tetramethylarsoniumjodid; die Bildung desselben war ein Beweis dafür, daß der Kakodylrest seinen Kohlenstoff in Form zweier Methylgruppen enthält.

Dem Kakodyl homolog sind: Tetraäthyldiarsin, „Aethylkakodyl" (Arsendiäthyl); es wurde neben anderen Verbindungen aus Arsennatrium und Aethyljodid erhalten [Landolt, A. 89, 319; vgl. auch A. 92, 365, 369] und ist dem Kakodyl sehr ähnlich, insofern es

auch selbstentzündlich ist und sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel und Halogenen verbindet. Es ist ebenfalls flüssig und siedet bei 185 bis 190°.

Dimethyl-diisoamylkakodyl, $(CH_3)_2As-As(C_5H_{11})_2$, soll durch Einwirkung von Dimethylarsin auf Diisoamylarsinchlorid entstehen [Dehn, Am. 40, 123].

III. Die tertiären Arsinverbindungen.

1. Tertiäre Arsine.

Trimethylarsin, $(CH_3)_3As$, läßt sich durch Destillation des Tetramethylarsoniumjodids (s. d.), bzw. dessen Doppelverbindungen, mit festem Kali darstellen [Cahours, A. 122, 199, 200]:

$$(CH_3)_4AsJ \rightarrow (CH_3)_3As + CH_3J.$$

Es entsteht ferner in kleiner Menge (Hauptprodukt ist Tetramethylarsoniumjodid) aus Arsennatrium und Methyljodid:

$$AsNa_3 + 3\,CH_3J = (CH_3)_3As + 3\,NaJ$$

[Cahours, Riche, A. 92, 361]; ferner aus Arsentrichlorid und Zinkmethyl [Hofmann, J. 1855, 538]:

$$2\,AsCl_3 + 3\,(CH_3)_2Zn = 2\,(CH_3)_3As + 3\,ZnCl_2.$$

Eine bequeme Darstellung mit einer Ausbeute von über 70% fand Hibbert, indem er das unangenehm zu handhabende Zinkmethyl durch Methylmagnesiumjodid ersetzte [B. 39, 161]. Trimethylarsin bildet eine unter 100° siedende Flüssigkeit. Es besitzt kaum basische Eigenschaften; charakteristisch ist seine Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff, Schwefel oder Halogenen in die entsprechenden tertiären Arsinverbindungen mit fünfwertigem Arsen überzugehen; mit Jodmethyl vereinigt es sich leicht zu Tetramethylarsoniumjodid. Mit Quecksilberchlorid bildet es die Verbindung $(CH_3)_3As, HgCl_2$, die aus heißem Wasser in weißen perlmutterglänzenden Blättchen kristallisiert [Dehn, Am. 40, 120].

Die Homologen des Trimethylarsins entstehen im wesentlichen nach den gleichen Reaktionen, wie das Anfangsglied der Reihe, und zeigen alle, wie dieses, die Tendenz, sich in Verbindungen mit fünfwertigem Arsen umzuwandeln.

Homologe tertiäre Arsine.

Tabelle 2.

Name und Formel	Sd.	Bildungsweisen	Literaturangaben
Triäthylarsin $(C_2H_5)_3As$	140° bei 736 mm	Aus $AsNa_3 + C_2H_5J$; aus $AsCl_3$ und $Zn(C_2H_5)_2$. Durch Destillation von $(C_2H_5)_4J$ über KOH	Landolt, A. 89, 321; 92, 370. Hofmann, A. 103, 357. Dehn, Am. 40, 119. Cahours und Gal, Zeitschrift f. Chemie, 1870, 662. Cahours, A. 122, 209
Tripropylarsin $(C_3H_7)_3As$	167° bei 90 mm	Durch Destillation von $(C_3H_7)_4AsJ, AsJ_3$ über KOH	Cahours, J. 1873, 519. Dehn, Am. 40, 119
Dimethyläthylarsin $(CH_3)_2(C_2H_5)As$	Flüssig	Aus $(CH_3)_2AsJ$ und $Zn(C_2H_5)_2$	Cahours, A. 122, 219
Dimethyl-propyl-arsin-Jodhydrat $(CH_3)_2(C_3H_7)As, HJ$	Fest	Aus $(CH_3)_2AsH$ und C_3H_7J	Dehn, Am. 40, 123
Dimethyl-allyl-arsin $(CH_3)_2(C_3H_5)As$	100°	Aus $(CH_3)_2AsH$ und C_3H_5J	Dehn, Wilcox, Am. 35, 20
Methyl-diäthylarsin $(CH_3)(C_2H_5)_2As$	—	Aus CH_3AsJ_2 und $Zn(C_2H_5)_2$	Cahours, A. 122, 220

2. Tertiäre Arsindihalogenide.

Dieselben entsprechen der Formel R_3AsX_2 und entstehen durch direkte Vereinigung von 1 Mol. tertiärem Arsin mit 1 Mol. Halogen, auch wohl aus den tertiären Arsinoxyden, R_3AsO, sowie Sulfiden, R_3AsS, durch Einwirkung konzentrierter Halogenwasserstoffsäuren.

Trimethylarsindibromid, $(CH_3)_3AsBr_2$. Eine ätherische Lösung von Trimethylarsin gibt mit überschüssigem Brom einen Niederschlag des roten Perbromids, $(CH_3)_3AsBr_4$, das durch Behandeln mit Aceton in das Dibromid übergeführt werden kann [Hantzsch, Hibbert, B. 39, 161 und 40, 1512]. Letzteres ist in Wasser unter weitgehender Hydrolyse [vgl. loc. cit.] leicht löslich.

Trimethylarsindijodid, $(CH_3)_3AsJ_2$. Entsteht aus $(CH_3)_3As$ und Jod [Cahours, A. 112, 228] und zerfällt beim Destillieren nach der Gleichung:

$$(CH_3)_3AsJ_2 = \underset{\text{Kakodyljodid}}{(CH_3)_2AsJ} + CH_3J.$$

Triäthylarsindichlorid, $(C_2H_5)_3AsCl_2$, wurde von Landolt nur in Spuren erhalten [A. 89, 330]. Durch Einwirkung von Queck-

silberchlorid auf Triäthylarsin erhielt er eine in Nadeln kristallisierende Verbindung: $(C_2H_5)_3AsO$, $(C_2H_5)_3Cl_2$, Hg_2Cl_2 [A. 92, 370].

Triäthylarsindibromid, $(C_2H_5)_3AsBr_2$. Entsteht aus den Komponenten $(C_2H_5)_3As$ und Br_2 in alkoholischer Lösung [Landolt, A. 92, 371], ferner durch Behandeln des Triäthylarsinsulfids, $(C_2H_5)_3AsS$, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure [Dehn, Am. 33, 136]. Zerfließliche, schwach gelbliche Kristallmasse [L.] oder fast weiße Nadeln [D.].

Triäthylarsindijodid, $(C_2H_5)_3AsJ_2$. Aus $(C_2H_5)_3As$ und Jod in Aether [Landolt, A. 89, 326]; entsteht ferner bei der Destillation der Verbindung $(C_2H_5)_4AsJ$, AsJ_3 [Cahours, Riche, A. 92, 365]. Es bildet schwefelgelbe Flocken vom Sm. 160° und Sd. 190°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und gibt mit Kalilauge das Oxyd $(C_2H_5)_3AsO$.

Dimethyl-allylarsindibromid, $(CH_3)_2(C_3H_5)AsBr_2$, wird als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Dimethyl-allylarsins (s. d.) mit Brom versetzt [Dehn, Wilcox, Am. 35, 21].

3. Tertiäre Arsinoxyde und -sulfide.

Die tertiären Arsine nehmen an der Luft Sauerstoff auf und gehen in die Arsinoxyde R_3AsO über; analog vereinigen sie sich mit Schwefel zu den Sulfiden R_3AsS, die auch aus den Oxyden durch Schwefelwasserstoff entstehen. Die Oxyde reagieren neutral und sind nur sehr schwach basisch [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1518].

Trimethylarsinoxyd, $(CH_3)_3AsO$, wurde von Cahours [A. 112, 230—31] durch Oxydation des Trimethylarsins als kristallisierbare, sehr zerfließliche Masse erhalten. Auger [C. r. 137, 297] zeigte, daß man in Erweiterung der „Meyerschen Reaktion" (s. d.) das Arsen systematisch methylieren kann und dabei stufenweise zu primären, sekundären, tertiären Verbindungen gelangt; so erhielt er Trimethylarsinoxyd nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2\,CH_3J + 2\,NaOH = 2\,(CH_3)_3AsO + 2\,NaJ + H_2O.$$

Trimethylarsinsulfid, $(CH_3)_3AsS$. Die Bildung des Körpers aus $(CH_3)_3As$ und Schwefel beobachtete Cahours [A. 112, 231]. Zu seiner Darstellung behandelten Hantzsch und Hibbert [B. 40, 1515] das Oxyd mit Schwefelwasserstoff. Auch durch Erhitzen von Methylarsindisulfid entsteht Trimethylarsinsulfid nach der Gleichung:

$$3\,(CH_3)AsS_2 = (CH_3)_3AsS + As_2S_5$$

[Dehn, Am. 33, 135]. Es bildet farblose Prismen oder glänzende weiße Nadeln vom Sm. 168° [Hantzsch], 174° [Dehn, loc. cit.], 177,5° [Dehn, Wilcox, Am. 35, 37]; löst sich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Trimethylarsinsulfid-Jodmethylat, $(CH_3)_3AsS, CH_3J$, resultiert durch direktes Zusammenbringen der Komponenten und bildet weiße Nadeln (aus Alkohol), die bei ca. 180° unter Zersetzung schmelzen. Für die Konstitution des Körpers kommt eine der beiden Formeln:

$$(CH_3)_3AsS{<}^{CH_3}_{J} \quad \text{oder} \quad (CH_3)_3As{<}^{S.CH_3}_{J}$$

in Betracht. Mit Wasser zerfällt die Verbindung unter Bildung von Methylmerkaptan, CH_3SH [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1515].

Triäthyl-arsinoxyd, $(C_2H_5)_3AsO$, wurde von Landolt [A. 89, 325] bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung von Triäthylarsin an der Luft als fast farblose, ölige, schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit erhalten; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von neutraler Reaktion. In Salpetersäure löst es sich zu einem Nitrat, das auch direkt durch Behandeln von $(C_2H_5)_3As$ mit Salpetersäure [D. 1,42] dargestellt werden kann. Vgl. auch Auger, C. r. 139, 599.

Triäthylarsinsulfid, $(C_2H_5)_3AsS$, entsteht nach Landolt [A. 89, 326] aus dem Arsin und Schwefelblumen in Aether; ferner nach Dehn [Am. 33, 135] durch Erhitzen von Aethylarsindisulfid (s. d.) auf 195:

$$3\,(C_2H_5)AsS_2 = (C_2H_5)_3AsS = As_2S_3.$$

Kleine federartige Kristalle oder weiße Nadeln vom Sm. 119,5°, bei höherer Temperatur sublimierend.

Tripropylarsinoxyd, $(C_3H_7)_3AsO$. Bei der trockenen Destillation des vermeintlichen „Hexapropyldiarsoniumhydroxyds" [in Wirklichkeit Tetra-n-propylarsoniumhydroxyd, s. d. und „Hexaalkyldiarsoniumverbindungen"] erhielt Partheil [Ar. 237, 136 (1899)] ein öliges Destillat, aus dem mit Hilfe von Sublimat die Verbindung $(C_3H_7)_3AsO, 2\,HgCl_2$, weiße Kristallnadeln vom Sm. 60—60,5°, isoliert werden konnte.

Anhang: Die sog. Hexaalkyldiarsoniumverbindungen.

Bei der Einwirkung von Arsenquecksilber[1]), As_2Hg_3, auf Jodalkyle sollen nach Partheil, Amort und Gronover [B. 31, 596; Ar. 237, 127 u. ff. (1899)] Quecksilberjodiddoppelsalze der sog. Hexaalkyldiarsoniumjodide

$$\begin{array}{c} R_3As{-}AsR_3 \\ \;\;|\qquad\;\; | \\ \;\;J\qquad\;\; J \end{array}$$

entstehen. Aber weder in der Phosphorreihe mit Hilfe von P_2Hg_3[2]) noch in der Antimonreihe mittels Sb_2Hg_3[3]) ließen sich analoge Reak-

[1]) Ueber die Darstellung desselben vgl. Partheil, B. 31, 594; Ar. 237, 123 (1899).
[2]) Partheil und van Haaren, Ar. 238, 28 [1900].
[3]) Partheil und Mannheim, Ar. 238, 166 [1900].

tionen ausführen; vielmehr entstanden stets die normalen, tetraalkylierten Phosphonium- bzw. Stiboniumjodide (in Form ihrer Quecksilberjodiddoppelsalze). Dieser Widerspruch veranlaßte Mannheim, in einer eingehenden Untersuchung [A. 341, 182—238] die Frage erneut zu prüfen; er kam dabei zu dem Schluß, daß auch bei der Einwirkung von Arsenquecksilber auf Jodalkyle die normalen tetraalkylierten Arsoniumjodide entstehen; diese haben die älteren Autoren in Wahrheit in Händen gehabt, während die Hexaalkyldiarsoniumverbindungen aus der Literatur zu streichen sind.

[Statt „Hexaalkyldiarsoniumjodid(hydroxyd usw.)" vgl. daher das entsprechende Tetraalkyl-arsoniumjodid(hydroxyd usw.).]

IV. Die quartären Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

In den quartären Arsoniumverbindungen ist die Analogie zwischen Arsen und Stickstoff bzw. Phosphor eine vollständige. Das Arsenatom, obwohl in seiner höheren Valenzstufe von negativem Charakter, wird durch die Beladung mit vier Alkylen zu einem stark elektropositiven einwertigen, den Alkalimetallen vergleichbaren Komplex. Seine Haloidsalze R_4AsHlg, von denen die Jodide im allgemeinen am besten kristallisieren, werden durch Kalilauge nicht zerlegt. Mit Silbersalzen setzen sie sich unter Abscheidung von Halogensilber zu den Salzen der entsprechenden Säuren um (z. B. Nitrat, Sulfat), mit Silberoxyd liefern sie die freien Basen $R_4As(OH)$, Arsoniumhydroxyde genannt. Diese sind dem Kali ähnlich, reagieren stark alkalisch und ziehen an der Luft Wasser und Kohlensäure an. Mit Säuren vereinigen sie sich zu Salzen; von guter Kristallisationsfähigkeit sind meist die — normal zusammengesetzten — Platinchlorid- bzw. Goldchlorid-chlorwasserstoffsauren Salze:

$$[R_4As]_2PtCl_6 \text{ bzw. } [R_4As]AuCl_4,$$

so daß sie zur Abscheidung und Charakterisierung der betreffenden Basen dienen können; in diesem Zusammenhange sind auch die Doppelsalze mit Quecksilberchlorid bzw. -jodid zu nennen. Mit Jod vereinigen sich die Arsoniumjodide zu Perjodiden:

$$R_4AsJ + J_2 = R_4AsJ_3;$$

bei der Destillation über festem Kali zersetzen sich die Arsoniumsalze unter Bildung der entsprechenden tertiären Arsine.

Tetramethylarsoniumjodid, $(CH_3)_4AsJ$. Dieses Salz entsteht

stets, wenn hinreichende Mengen Jodmethyl auf Arsen oder Arsenlegierungen einwirken. Geht man z. B. vom Arsennatrium aus, so erhält man ohne weiteres (neben wenig Kakodyl und Trimethylarsin) das quartäre Jodid [Cahours, Riche, A. 92, 361]. Erhitzt man feingepulvertes Arsen[1]) mit Jodmethyl auf 160—175°, so entsteht die Verbindung $(CH_3)_4AsJ, AsJ_3$:

$$2\,As + 4\,CH_3J = (CH_3)_4AsJ,\ AsJ_3.$$

Analog resultieren bei Verwendung von Arsenzink bzw. Arsencadmium die Doppelsalze:

$$(CH_3)_4AsJ,\ ZnJ_2 \text{ bzw. } (CH_3)_4AsJ,\ CdJ_2;$$

durch heiße konzentrierte Kalilauge werden alle diese Doppelverbindungen derart gespalten, daß Tetramethylarsoniumjodid ungelöst bleibt [Cahours, A. 122, 198—200]. Aehnlich liefert Arsenquecksilber, As_2Hg_3, mit CH_3J bei 120° das Doppelsalz $(CH_3)_4AsJ, HgJ_2$ vom Sm. 184° [Partheil, B. 31, 596; Ar. 237, 137 (1899); Mannheim, A. 341, 196 und 214]. Man kann ferner von Verbindungen ausgehen, die bereits ein oder mehrere Methyle an Arsen gebunden enthalten; so vereinigen sich Methylarsin, CH_3AsH_2, und Jodmethyl beim Erhitzen zum quartären Jodid [Dehn, Am. 33, 120]. Kakodyl reagiert mit Jodmethyl ohne Wärmezufuhr nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,CH_3J = (CH_3)_4AsJ + \underbrace{(CH_3)_2AsJ}_{\text{Kakodyljodid}}$$

[Cahours, A. 122, 207]. Diese Reaktion dürfte wohl auch die Bildung des Tetramethylarsoniumjodids aus Kakodylsäure und Jodmethyl bei Gegenwart der (reduzierend wirkenden) unterphosphorigen Säure [Auger, C. r. 142, 1155] erklären.

Tetramethylarsoniumjodid bildet würfelförmige Kristalle (aus Alkohol) oder glänzende Tafeln und beginnt sich bei 170—180° zu zersetzen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Aether[2]). Bei der Destillation über festem Kali liefert es (ebenso wie die Doppelsalze mit AsJ_3, ZnJ_2, CdJ_2) Trimethylarsin. Mit Jod vereinigt es sich zu dem Perjodid $(CH_3)_4AsJ_3$, braune, metallisch glänzende Nadeln.

Tetramethylarsonium-hydroxyd, $(CH_3)_4As(OH)$, wird aus dem Jodid und Silberoxyd erhalten und stellt sehr zerfließliche Kristalltafeln von stark alkalischer Reaktion dar [Cahours, A. 92, 361]. Die

[1]) Leichter reagiert „amorphes" (gefälltes) Arsen; vgl. Auger, C. r. 145, 808—811.

[2]) Ueber die physiologische Wirkung vgl. Bürgi, C. 07, I, 152.

aus dem chemischen Verhalten erschlossene Analogie der Base mit den stärksten Alkalihydroxyden konnte auf physikalischem Wege bestätigt werden [Bredig, Z. f. physik. Ch. 13, 301 (1894)].

Tetramethylarsoniumchlorid, $(CH_3)_4AsCl$, entsteht aus der Base durch Neutralisation mit Salzsäure. Besser charakterisiert als dieses Chlorid sind seine Doppelsalze: $(CH_3)_4AsCl, HgCl_2$, weiße Nadeln, Sm. 175—176°; $[(CH_3)_4As]_2PtCl_6$, kleine, gelbe Kristalle, die sich oberhalb 250° zersetzen; $[(CH_3)_4As]AuCl_4$, gelbe Nadeln, Sm. noch nicht bei 283° [Partheil, B. 31, 596; Ar. 237, 188 (1899); Mannheim, A. 341, 197—198; 215—216].

Tetramethylarsoniumbromid, $(CH_3)_4AsBr$, wurde aus Kakodyl und Brommethyl neben Kakodylbromid erhalten [Cahours, A. 122, 207]:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,CH_3Br = (CH_3)_4AsBr + (CH_3)_2AsBr.$$

Tetraäthyl-arsoniumjodid, $(C_2H_5)_4AsJ$. Dieses Salz entsteht im allgemeinen nach den gleichen Reaktionen, wie die Methylverbindung. So liefert Arsen, bzw. Arsenzink, Arsencadmium, beim Erhitzen mit Jodäthyl die Doppelverbindungen $(C_2H_5)_4AsJ, AsJ_3$ bzw. $(C_2H_5)_4AsJ, ZnJ_2$, $(C_2H_5)_4AsJ, CdJ_2$, die wieder durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge zu zerlegen sind [Cahours, Riche, A. 92, 364; 122, 200]. Bei der Destillation über festem Kali geben sie Triäthylarsin [Cahours, A. 122, 202]; letzteres vereinigt sich mit Jodäthyl zu $(C_2H_5)_4AsJ$ [Landolt, A. 89, 331].

Tetraäthylarsoniumjodid bildet farblose Prismen (aus Alkohol), die sich bei ca. 160° zu zersetzen beginnen[1]. Mit Quecksilberjodid bildet es das Doppelsalz $(C_2H_5)_4AsJ, HgJ_2$ vom Sm. 112°, das auch direkt durch Erhitzen von Arsenquecksilber, As_2Hg_3, mit Jodäthyl auf 180° erhalten wird [Partheil, B. 31, 596; Ar. 237, 139 (1899); Mannheim, A. 341, 198 und 209].

Tetraäthyl-arsoniumperjodid, $(C_2H_5)_4AsJ_3$, aus $(C_2H_5)_4AsJ$ und Jod in Alkohol, braune Nadeln [Cahours, A. 122, 215; Jörgensen, J. pr. [2], 3, 336].

Tetraäthylarsoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_4As(OH)$, aus dem Jodid und Silberoxyd, hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als weiße, stark alkalisch reagierende, Wasser und Kohlensäure anziehende Masse [Landolt].

Tetraäthylarsoniumchlorid, $(C_2H_5)_4AsCl + 4H_2O$, durch Neutralisation der Base mit HCl, zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther [Landolt, A. 89, 332]. — $[(C_2H_5)_4As]_2PtCl_6$, kleine orangegelbe Kristalle, Sm. 224° unter Zersetzung; $(C_2H_5)_4AsCl, AuCl_3$,

[1] Pharmakologische Wirkung: Gorskaja, C. 08, II, 1142.

schöne gelbe Nadeln, Sm. 171°; $(C_2H_5)_4AsCl, HgCl_2$, kleine weiße Nadeln vom Sm. 189° [Landolt, A. 92, 371; Partheil, B. 31, 596; Ar. 237, 139 (1899); Mannheim, A. 341, 199—200; 213—214].

Tetraäthyl-arsoniumbromid, $(C_2H_5)_4AsBr$, aus der Base und Bromwasserstoffsäure erhältlich, ist zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol [Landolt, A. 92, 371].

Es wurde ferner aus dem Jodid durch Umsetzung mit Silbersulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure ein saures Sulfat $(C_2H_5)_4AsHSO_4$ erhalten [Landolt]. Ueber Doppelsalze $(C_2H_5)_4AsHlg, 2\,BiHlg_3$ vgl. Jörgensen, J. pr. [2] 3, 340, 342, 374.

ω-Bromäthyl-triäthyl-arsoniumbromid,

$$(CH_2Br.CH_2)(C_2H_5)_3AsBr,$$

entsteht durch Digerieren von Triäthylarsin mit Aethylenbromid bei 50° und ist die Muttersubstanz der Aethylenhexaäthyl-diarsonium (-arsammonium, -phospharsonium-)-Verbindungen (s. d.). Es ist äußerst löslich in Wasser, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol. Beim Behandeln mit Chlorsilber wird nur das ionisierte Brom ausgetauscht unter Bildung des Salzes:

$$(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3AsCl,$$

das als Platinchloriddoppelsalz isoliert werden kann. Läßt man aber Silberoxyd einwirken, so wird gleichzeitig HBr abgespalten[1]) und es entsteht

Vinyl-triäthylarsoniumhydroxyd, $(C_2H_3)(C_2H_5)_3As.OH$; daraus durch Neutralisation mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid das Salz $[(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]_2PtCl_6$, ziemlich lösliche Oktaeder. Weniger löslich ist das Goldchloriddoppelsalz $[(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]AuCl_4$ [Hofmann, A. Spl. 1, 311—318 (1861/62)].

Tetra-n-propylarsoniumjodid, $(C_3H_7)_4AsJ$, läßt sich aus n-Propyljodid und Arsen (auch Arsenzink, Arsennatrium) in analoger Weise wie die Methyl- und Aethylverbindung bereiten [Cahours, C. r. 76, 752; Mannheim, A. 341, 200] und bildet weiße Nadeln, die sich bei ca. 150° zu zersetzen beginnen und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Vereinigt sich mit Quecksilberjodid zu dem Doppelsalz $(C_3H_7)_4AsJ, HgJ_2$, Sm. 120°, das auch direkt aus As_2Hg_3 und n-Propyljodid bei 180° erhalten wird und mit frisch gefälltem Chlorsilber sich zu dem Salz $(C_3H_7)_4AsJ, HgCl_2$ umsetzt [Partheil, B. 31, 597; Ar. 237, 181—182; Mannheim, A. 341, 200 und 216—218].

Tetra-n-propylarsoniumhydroxyd, $(C_3H_7)_4As.OH$, aus dem Jodid oder dem Quecksilberdoppeljodid mit Silberoxyd, wurde noch nicht

[1]) Im Gegensatz hierzu wird in der Phosphorreihe Br durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung der Oxäthylbase $(CH_2OH.CH_2)(C_2H_5)_3As.OH$.

in reinem Zustande erhalten. Bei der trockenen Destillation bildet es Tripropyl-arsinoxyd, $(C_3H_7)_3AsO$, und anscheinend Dipropylarsin, das sich leicht zu Propylkakodylsäure oxydiert [Partheil, Ar. 237, 133—134 (1899)].

Tetra-n-propylarsoniumchlorid, $(C_3H_7)_4AsCl$, entsteht durch Neutralisation der Base mit Salzsäure. $(C_3H_7)_4AsCl, HgCl_2$, weiße Nadeln vom Sm. 169°; $[(C_3H_7)_4As]_2PtCl_6$, kleine gelbrote Kristalle, Sm. 189°. $(C_3H_7)_4AsCl.AuCl_3$, Nädelchen, Sm. 127° [Partheil, loc. cit.; Mannheim, A. 341, 201].

Tetra-isopropylarsoniumjodid, $(C_3H_7)_4AsJ$, läßt sich wie die Normalpropylverbindung durch Erhitzen von Arsen mit Isopropyljodid darstellen und bildet Nadeln, die sich bei 150° zu zersetzen beginnen. Das Doppelsalz $(C_3H_7)_4AsJ, HgJ_2$ entsteht aus den Komponenten oder direkt aus Arsenquecksilber und Isopropyljodid und schmilzt bei 114° [Partheil, B. 31, 597; Ar. 237, 140; Mannheim, A. 341, 202—204; 219—221].

Tetra-isopropylarsoniumchlorid, $(C_3H_7)_4AsCl$, aus der Base mit Salzsäure, bildet zerfließliche Nadeln. $(C_3H_7)_4AsCl, HgCl_2$, Nadeln vom Sm. 171°; $[(C_3H_7)_4As]_2PtCl_6$, beginnt sich bei 211° zu zersetzen. $[(C_3H_7)_4As]AuCl_4$, feine verfilzte Nadeln, Sm. 186—188° [Partheil, Mannheim, loc. cit.].

Allyl-arsoniumverbindungen [Partheil, Ar. 237, 141 bis 143; Mannheim, A. 341, 223—225]. Das Allyljodid reagiert mit Arsenquecksilber schon bei Wasserbadtemperatur sehr glatt unter Bildung von Tetraallylarsoniumjodid-Quecksilberjodid,

$$(C_3H_5)_4AsJ, HgJ_2,$$

gelbe Blättchen oder Tafeln, schwer löslich in Alkohol, viel leichter in Aceton, Sm. 74°. Setzt sich mit frisch gefälltem Chlorsilber um zu dem Salz $(C_3H_5)_4AsJ, HgCl_2$, Sm. 72,5°.

Andere Allylarsoniumverbindungen, wie die freie Base, das Chlorid und dessen Doppelsalze, konnten bisher nur in öliger Form erhalten werden.

Tetra-n-butylarsoniumjodid, $(C_4H_9)_4AsJ$, entsteht analog den niederen Homologen aus Arsen und n-Butyljodid bei 170—180°; kleine Nadeln, die sich bei 145—150° unter Färbung zu zersetzen beginnen. Das Doppelsalz $(C_4H_9)_4AsJ, HgJ_2$ entsteht außer aus den Komponenten auch bei der Einwirkung von n-Butyljodid auf Arsenquecksilber; es bildet gelbe Nadeln vom Sm. 109° [Partheil, B. 31, 597; Ar. 237, 141; Mannheim, A. 341, 204 und 221].

Tetra-n-butylarsoniumchlorid, $(C_4H_9)_4AsCl$, aus der Base und Salzsäure, farblose hygroskopische Kristalle. — $(C_4H_9)_4AsCl, HgCl_2$, ölige Tropfen, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung strahlig-kristallinische

Masse; $[(C_4H_9)_4As]_2PtCl_6$, gelbe bis gelbrote Kristalle, die sich von ca. 145—147° mehr und mehr färben, bei 220° lebhaft zersetzen. — $[(C_4H_9)_4As]AuCl_4$, sehr kleine Nadeln, Sm. 131° (unscharf) [Partheil, Mannheim, loc. cit.].

Weitere Arsoniumverbindungen.

Tabelle 3.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweisen	Literaturangaben
Trimethyl-äthyl-arsoniumjodid $(CH_3)_3(C_2H_5)AsJ$	300—330°	Durch Erhitzen von $(C_2H_5)AsH_2$ mit überschüssigem Jodmethyl	Dehn, Am. 33, 145
Trimethyl-allyl-arsoniumjodid $(CH_3)_3(C_3H_5)AsJ$	—	Durch Vereinigung von $(CH_3)_2(C_3H_5)As$ mit Jodmethyl	Dehn und Wilcox, Am. 35, 21
Dimethyl-diäthyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$	—	Aus Kakodyl und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur	Cahours, A. 92, 363; A. 122, 209
do. Perjodid $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ_3$	—	Aus $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$ und J_2	Cahours, A. 92, 363; A. 122, 216
Dimethyl-diäthyl-arsoniumbromid $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsBr$	—	Aus Kakodyl und Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur	A. 92, 363; A. 122, 209
Dimethyl-diäthyl-arsoniumchlorid $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl$	—	Aus Kakodyl und Chloräthyl bei 180°	Ebenda
Dimethyl-diäthyl-arsoniumhydroxyd $(CH_3)_2(C_2H_5)_2As.OH$	—	Aus $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsBr$ oder $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$ mit Silberoxyd	Ebenda
Dimethyl-di-n-propyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_3H_7)_2AsJ$	—	Aus Kakodyl und n-Propyljodid bei 140°	Dehn, Am. 40, 124
Dimethyl-diisopropyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_3H_7)_2AsJ$	Oberhalb 250°	Aus Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$, und Isopropyljodid	Dehn, Am. 35, 19
Dimethyl-diallyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_3H_5)_2AsJ$	—	Aus Kakodyl und C_3H_5J; aus $(CH_3)_2AsH$ und C_3H_5J	Cahours, A. 122, 213; Dehn, Am. 35, 20
Dimethyl-diisobutyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_4H_9)_2AsJ$	155°	Aus $(CH_3)_2AsH$ und Isobutyljodid	Dehn, Am. 35, 18

Name und Formel	Sm.	Bildungsweisen	Literaturangaben
Dimethyl-diisoamyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_5H_{11})_2AsJ$	—	Aus Kakodyl und Isoamyljodid	Cahours, A. 92, 364; A. 122, 219
Dimethyl-diisoamyl-arsoniumbromid $(CH_3)_2(C_5H_{11})_2AsBr$	—	Aus Kakodyl und Isoamylbromid	Cahours, A. 122, 219
Dimethyl-dicetyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_{16}H_{33})_2AsJ$	53 bis 54°	Aus Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$, und Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$	Dehn, Wilcox, Am. 35, 19
Dimethyl-propyl-isoamyl-arsoniumjodid $(CH_3)_2(C_3H_7)(C_5H_{11})AsJ$	—	Aus $(CH_3)_2(C_3H_7)As$ und Isoamyljodid bei 120°	Dehn, Am. 40, 128
Methyl-triäthyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_2H_5)_3AsJ$	—	Aus Methylarsin, CH_3AsH_2, und Jodäthyl	Dehn, Am. 33, 120
Aethyl-tri-n-propyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_3H_7)_3AsJ$	227° unter Zers.	Aus Aethylarsin, $C_2H_5AsH_2$, und Normalpropyljodid	Dehn, Am. 40, 118
Aethyl-triisopropyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_3H_7)_3AsJ$	—	Aus $C_2H_5AsH_2$ und Isopropyljodid	Dehn, Am. 40, 119
Aethyl-triisoamyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_5H_{11})_3AsJ$	Oberhalb 250°	Aus $C_2H_5AsH_2$ und Isoamyljodid	Dehn, Am. 33, 146
Di-n-propyl-diisoamyl-arsoniumjodid $(C_3H_7)_2(C_5H_{11})_2AsJ$	—	Aus Diisoamylarsin, $(C_5H_{11})_2AsH$, und n-Propyljodid bei 160°	Dehn, Am. 40, 128

Aethylenhexaäthyl-diarsonium-Verbindungen, Arsammonium- und Phospharsonium-Verbindungen.

Aethylenhexaäthyl-diarsoniumbromid entsteht durch direkte Addition von Triäthylarsin an ω-Bromäthyl-triäthylarsoniumbromid (s. d.) bei 150°:

$$(C_2H_5)_3As + Br.CH_2.CH_2.\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{As}(C_2H_5)_3 = (C_2H_5)_3\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{As}.CH_2.CH_2.\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{As}(C_2H_5)_3 .$$

Mit Silberoxyd bildet das Diarsoniumbromid die **Diarsoniumbase**:

$$(C_2H_5)_3\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{As}.CH_2.CH_2.\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{As}(C_2H_5)_3$$

aus der weitere Salze erhalten werden können, z. B. das Chloroplatinat $[(C_2H_5)_3As—CH_2.]_2PtCl_6$, blaßgelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, sowie das Chloraurat $[(C_2H_5)_3As.CH_2.]_2$, $2\,AuCl_4$, gelb, kristallinisch [Hofmann, A. Spl. 1, 316, 1861/62].

Läßt man auf das α-Bromäthyltriäthylarsoniumbromid **Ammoniak** bei 100° einwirken, so erhält man **Aethylentriäthyl-arsammoniumbromid** nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3\underset{Br}{\underset{|}{As}}.CH_2.CH_2.Br + NH_3 = (C_2H_5)_3\underset{Br}{\underset{|}{As}}.CH_2.CH_2.\underset{Br}{\underset{|}{NH_3}}$$

Hieraus entsteht mit Silberoxyd die **Arsammoniumbase**, charakterisierbar als **Chloroplatinat** $[(C_2H_5)_3As.C_2H_4.NH_3]PtCl_6$, Nadeln aus heißer Salzsäure, oder als **Chloraurat** $[(C_2H_5)_3As.C_2H_4.NH_3]\,2\,AuCl_4$, gelbe Blätter [Hofmann, A. Spl. 1, 318 (1861/62)].

Endlich vereinigen sich **α-Bromäthyl-triäthylphosphoniumbromid**[1]) und Triäthylarsin bei 100° zu **Aethylenhexaäthyl-phospharsoniumbromid**:

$$(C_2H_5)_3\underset{Br}{\underset{|}{P}}.CH_2.CH_2Br + As(C_2H_5)_3 = (C_2H_5)_3\underset{Br}{\underset{|}{P}}.CH_2.CH_2.\underset{Br}{\underset{|}{As}}(C_2H_5)_3$$

Letzteres gibt mit Silberoxyd **in der Kälte** die freie Base, während **in der Hitze Zersetzung** eintritt nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3\underset{OH}{P}.CH_2.CH_2.\underset{OH}{As}.(C_2H_5)_3 = \underbrace{(C_2H_5)_3\underset{OH}{P}.CH_2.CH_2OH}_{\text{Oxäthyl-triäthyl-phosphoniumhydroxyd}} + \underbrace{(C_2H_5)_3As}_{\text{Triäthylarsin}}$$

Beim Neutralisieren mit Säuren erhält man aus der Phospharsoniumbase die entsprechenden Salze, z. B. Chlorid und Jodid, die in Nadeln kristallisieren und leicht Doppelsalze bilden; Chloroplatinat,

$$[(C_2H_5)_3P.C_2H_4.As(C_2H_5)_3]PtCl_6,$$

kristallisiert aus Salzsäure in orangeroten triklinen Prismen [Hofmann, A. Spl. 1, 306 (1861/62)].

V. Quintäre Arsinverbindungen.

In dieser Reihe ist bisher nur das **Pentamethylarsin**, $(CH_3)_5As$, bekannt. Cahours erhielt es bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodid:

$$2\,(CH_3)_4AsJ + (CH_3)_2Zn = 2\,(CH_3)_5As + ZnJ_2,$$

[1]) Erhältlich aus Triäthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$, und überschüssigem Aethylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur [Hofmann, A. Spl. 1, 154].

jedoch nur in kleiner Menge. Hauptprodukt der Reaktion war Trimethylarsin, von dem die schwerer flüchtige, ebenfalls flüssige Pentaverbindung durch Rektifikation getrennt wurde. Die geringe Ausbeute wird verursacht durch die **Unbeständigkeit** des Pentamethylarsins, die es mit analog zusammengesetzten Körpern teilt[1]. Beweisend für seine Konstitution ist sein Verhalten gegen Jod, bzw. Salzsäure, wobei **Tetramethylarsoniumjodid**, bzw. **-chlorid** regeneriert wird:

$$(CH_3)_5As + J_2 = (CH_3)_4AsJ + CH_3J,$$
$$(CH_3)_5As + HCl = (CH_3)_4AsCl + CH_4$$

[A. 122, 337—339].

[1] Vgl. z. B. die Nichtexistenz des $AsCl_5$, sowie den leichten Zerfall des Methylarsintetrachlorids.

Zweiter Teil.

Arsinverbindungen der aromatischen Reihe.

Auch hier möge, wie bei der Fettreihe und auf Grund des gleichen Schemas (vgl. „erster Teil") der Beschreibung der einzelnen Gruppen vorangehen eine

Zusammenstellung von Synthesen aromatischer Arsinverbindungen.

A. *Direkte Synthesen,* ausgehend von anorganisch gebundenem Arsen.

I. Primäre Verbindungen.

a) Primäre Chlorarsine können durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdiaryl erhalten werden:

$$2\,AsCl_3 + (C_6H_5)_2Hg = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2.$$

b) Dialkylierte Basen, deren *Para*stellung zum Stickstoff unbesetzt ist, geben mit Arsentrichlorid die Chlorhydrate der entsprechenden Chlorarsine:

$$(CH_3)_2N.C_6H_5 + AsCl_3 = HCl, (CH_3)_2N.C_6H_4AsCl_2.$$

c) Beim Verschmelzen von primären Aminen mit Arsensäure tritt der Arsensäurerest in die *Para*stellung zum Stickstoff, so daß p-Aminoaryl-arsinsäuren gebildet werden. Ist die Parastellung besetzt, so erfolgt entweder keine derartige Arsenierung, oder es entstehen o-Aminoarylarsinsäuren:

$$NH_2.C_6H_5 + AsO_4H_3 = NH_2.C_6H_4.AsO_3H_2 + H_2O.$$

d) Auch manche andere Körper wie Phenole, gewisse Indole, z. B. α-Methylindol, lassen sich arsenieren:

$$C_9H_9N + AsO_4H_3 = (C_9H_8N)AsO_3H_2 + H_2O.$$
$$OH.C_6H_5 + AsO_4H_3 = OH.C_6H_4.AsO_3H_2 + H_2O.$$

e) Bei der Einwirkung von arseniger Säure bzw. deren Salzen auf Diazoverbindungen wird die Diazogruppe durch Arsen ersetzt derart, daß primäre Arsinsäuren entstehen:

$$RN{=}NX + As(OH)_3 = RAsO(OH)_2 + N_2 + HX.$$

II. Sekundäre Verbindungen.

Beim Verschmelzen von primären Aminen mit Arsensäure werden, neben primären Amino-arylarsinsäuren, sekundäre (p,p'-)Diaminodiarylarsinsäuren erhalten:

$$2\,NH_2.C_6H_5 + AsO_4H_3 = (NH_2.C_6H_4)_2AsO(OH) + 2\,H_2O.$$

III. Tertiäre Verbindungen.

a) Tertiäre Arsine entstehen durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Arsentrichlorid und Halogenaryl:

$$3\,C_6H_5Br + AsCl_3 + 6\,Na = (C_6H_5)_3As + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

b) Aehnlich wie unter a) reagiert Arsentrichlorid mit Phenylmagnesiumbromid:

$$3\,C_6H_5MgBr + AsCl_3 = (C_6H_5)_3As + 3\,MgBrCl.$$

B. *Uebergangsreaktionen* zwischen Verbindungen mit gleicher[1]) Radikalziffer:

I. Ohne Valenzwechsel des Arsenatoms.

a) Ersatz von Halogen durch Sauerstoff bzw. Hydroxyl:

1. Primäre und sekundäre Halogenarsine geben mit Alkalien die entsprechenden Oxyde:

$$RAsCl_2 + 2\,NaOH = RAsO + 2\,NaCl + H_2O.$$
$$2\,R_2AsCl + 2\,NaOH = [R_2As]_2O + 2\,NaCl + H_2O.$$

2. Die primären Arsintetra- und -oxyhalogenide, sowie die sekundären Arsintrihalogenide geben mit Wasser die entsprechenden Arsinsäuren:

$$RAsCl_4 + 3\,H_2O = RAsO(OH)_2 + 4\,HCl.$$
$$RAsOCl_2 + 2\,H_2O = RAsO(OH)_2 + 2\,HCl.$$
$$R_2AsCl_3 + 2\,H_2O = R_2AsO(OH) + 3\,HCl.$$

3. Die tertiären Arsindihalogenide geben mit Wasser im allgemeinen Oxyhalogenide, mit Alkali die entsprechenden Hydroxyde (oder Oxyde):

$$R_3AsCl_2 + H_2O = R_3As(OH)Cl + HCl.$$
$$R_3AsCl_2 + 2\,NaOH = R_3As(OH)_2 + 2\,NaCl.$$

4. Die quartären Arsoniumhalogenide geben mit feuchtem Silberoxyd die entsprechenden Arsoniumhydroxyde:

$$R_4AsJ + Ag.OH = R_4As.OH + AgJ.$$

b) Ersatz von Sauerstoff durch Halogen.

1. Die primären und sekundären Arsinoxyde geben mit Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden Halogenarsine:

[1]) D. h. diejenige Anzahl Radikale, die auf ein Arsenatom kommen, bleibt die gleiche.

$$RAsO + 2HHlg = RAsHlg_2 + H_2O.$$
$$[R_2As]_2O + 2HCl = 2R_2AsCl + H_2O.$$

2. Die quartären Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwasserstoffsäuren in die entsprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

$$R_4As(OH) + HHlg = R_4AsHlg + H_2O.$$

c) Ersatz von Halogen oder Sauerstoff durch Schwefel.

1. Primäre und sekundäre Halogenarsine bzw. Arsinoxyde gehen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide über:

$$RAsCl_2 + H_2S = RAsS + H_2O.$$
$$RAsO + H_2S = RAsS + H_2O.$$
$$[R_2As]_2O + H_2S = [R_2As]_2S + H_2O.$$

2. Die primären und sekundären Arsinsäuren geben mit Schwefelwasserstoff entsprechende (höhere) Sulfide:

$$RAsO_3H_2 + 3H_2S = RAsS_3 + 3H_2O.$$
$$R_2AsO.OMe + 2H_2S = R_2AsS_2Me + 2H_2O.$$

3. Die tertiären Arsinoxyhalogenide, -hydroxyde und -oxyde können mit Schwefelwasserstoff Sulfide geben:

$$R_3As(OH)Cl + H_2S = R_3AsS + H_2O + HCl.$$
$$R_3As(OH)_2 + H_2S = R_3AsS + 2H_2O.$$

d) Radikalverdopplung.

1. Primäre Arsinoxyde lassen sich zu Arsenoverbindungen, sekundäre Arsinoxyde zu Tetraaryl-diarsinen (Arylkakodylen) reduzieren:

$$2RAsO + 2H_2 = RAs:AsR + 2H_2O.$$
$$[R_2As]_2O + H_2 = R_2As-AsR_2 + H_2O.$$

2. Primäre Arsine kondensieren sich mit primären Arsinoxyden oder Chlorarsinen zu Arsenoverbindungen.

$$RAsH_2 + OAsR = RAs:AsR + H_2O.$$
$$RAsH_2 + Cl_2AsR = RAs:AsR + 2HCl.$$

II. Uebergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit gleicher Radikalziffer, mit Valenzwechsel des Arsenatoms, und zwar:

a) Unter Uebergang des Arsenatoms vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand.

1. Anlagerung von Halogen an die primären und sekundären Halogenarsine (Arsinoxyde), sowie an die tertiären Arsine:

$$RAsCl_2 + Cl_2 = RAsCl_4.$$
$$R_2AsCl + Cl_2 = R_2AsCl_3.$$
$$R_3As + Hlg_2 = R_3AsHlg_2.$$

2. Oxydation der primären und sekundären Arsine, Halogenarsine, Arsinoxyde, Arseno- und Kakodylverbindungen zu den entsprechenden Arsinsäuren:

$$RAsO + O + H_2O = RAsO_3H_2.$$
$$RAs : AsR + 2\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,RAsO_3H_2.$$
$$R_2AsCl + 2\,H_2O + Cl_2 = R_2AsO.OH + 3\,HCl.$$

3. Anlagerung von Sauerstoff oder Schwefel an die tertiären Arsine:

$$R_3As + O = R_3AsO.$$
$$R_3As + S = R_3AsS.$$

4. Anlagerung von Schwefel an (niedere) Sulfide:

$$RAsS + Na_2S + S = RAsS_3Na_2.$$

b) Mit Uebergang des Arsenatoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand:

Reduktion der primären und sekundären Arsinsäuren:

1. Zu Arsinen (mittels naszierenden H):

$$RAsO_3H_2 + 3\,H_2 = RAsH_2 + 3\,H_2O.$$
$$(C_6H_5)_2AsO.OH + 2\,H_2 = (C_6H_5)_2AsH + 2\,H_2O.$$

2. Zu Halogenarsinen, Arsinoxyden, Arseno- bzw. Kakodylverbindungen:

$$RAsO_3H_2 + 4\,HJ = RAsJ_2 + 3\,H_2O + J_2.$$
$$RAsO_3H_2 + H_2 = RAsO + 2\,H_2O.$$
$$2\,RAsO(OH)_2 + 4\,H_2 = RAs : AsR + 6\,H_2O.$$
$$2\,R_2AsO.OH + 3\,H_2 = R_2As{-}AsR_2 + 4\,H_2O.$$

3. Gleichzeitige Reduktion und Schwefelung einer Arsinsäure:

$$RAsO(OH)_2 + 2\,H_2S = RAsS + S + 3\,H_2O.$$

4. Reduktion tertiärer Arsinoxyde zu tertiären Arsinen:

$$R_3AsO + H_2 = R_3As + H_2O.$$

C. Uebergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit ungleicher Radikalziffer:

I. Ueberführung radikalärmerer in radikalreichere Verbindungen:

a) Uebergang eines primären Arsins in eine quartäre Arsoniumverbindung durch Einwirkung von Halogenalkyl:

$$C_6H_5AsH_2 + 3\,CH_3J = C_6H_5(CH_3)_3AsJ + 2\,HJ.$$

b) Ueberführung eines primären Chlorarsins in ein sekundäres durch Behandeln mit Quecksilberdiaryl:

$$2\,RAsCl_2 + (R')_2Hg = 2\,RR'AsCl + HgCl_2.$$

c) Uebergang eines primären Chlorarsins in ein tertiäres Arsin durch Einwirkung von Halogenaryl und Natrium:

$$RAsCl_2 + 2\,R'Br + 4\,Na = R(R')_2As + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

d) Primäre und sekundäre Halogenarsine geben mit Zinkalkylen (Magnesiumhalogenalkylen) tertiäre (fettaromatische) Arsine:

$$RAsCl_2 + Zn(R')_2 \;=\; R(R')_2As + ZnCl_2.$$
$$2\,R_2AsCl + Zn(R')_2 \;=\; 2\,R_2R'As + ZnCl_2.$$

e) Tertiäre Arsine vereinigen sich mit Halogenalkylen zu quartären Arsoniumhalogeniden:

$$R_3As + R'J \;=\; R_3R'AsJ.$$

II. Ueberführung radikalreicherer in radikalärmere Verbindungen.

a) Uebergang quartärer Arsoniumverbindungen in tertiäre Arsine:

$$R_3R'AsJ \;\rightarrow\; R_3As + R'J.$$
$$R_3R'As.OH \;\rightarrow\; R_3As + R'.OH.$$

b) Uebergang eines tertiären Arsindihalogenids in ein sekundäres Halogenarsin:

$$R_2R'AsCl_2 = R_2AsCl + R'Cl.$$

c) Uebergang eines sekundären Arsintrichlorids in ein primäres Chlorarsin:

$$(C_6H_5)_2AsCl_3 \;\rightarrow\; C_6H_5AsCl_2 + C_6H_5Cl.$$

d) Tertiäre aromatische Arsine können durch Erhitzen mit Arsentrichlorid auf höhere Temperatur in primäre Chlorarsine verwandelt werden:

$$R_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,RAsCl_2.$$

Vergleicht man die Synthesen aliphatischer und aromatischer Arsinverbindungen miteinander, so ergibt sich, daß die Uebergangsreaktionen in beiden Reihen vielfach die gleichen sind. Hier ist jedoch ein sehr wichtiger Zusatz zu machen, ohne welchen die obige Zusammenstellung ein unrichtiges Bild ergeben würde. Im Gegensatz zur aliphatischen treten in der aromatischen Reihe die kernsynthetischen Reaktionen, die in der gegebenen Uebersicht nicht berücksichtigt werden konnten, in ihre Rechte. Die außerordentliche Bereicherung, die das Material namentlich der primären aromatischen Verbindungen in der neuesten „biologischen" Periode der Arsenchemie erfahren hat, ist zu einem großen Teil der Anwendung der Kernsynthese, also der Einführung und Umformung von Substituenten am Benzolkern, zu verdanken. Hiervon wird unten noch öfters die Rede sein (vgl. „primäre Arsinsäuren mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest").

I. Die primären Arsinverbindungen.

1. Primäre Arsine.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Durch energische Reduktion der primären Arsinsäuren (s. d.) mit naszierendem Wasserstoff gelangt man zu den entsprechenden primären Arsinen. Diese sind ausgezeichnet durch große Veränderlichkeit, insbesondere sind sie äußerst oxydabel; sie besitzen ferner keine basischen Eigenschaften.

Phenylarsin, $C_6H_5AsH_2$, wird durch Reduktion von Phenylarsinsäure mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure und Extrahieren mit Aether bereitet [Palmer, Dehn, B. 34, 3598][1]):

$$C_6H_5AsO_3H_2 + 3\,H_2 = C_6H_5AsH_2 + 3\,H_2O.$$

Es stellt ein durchsichtiges, sehr stark lichtbrechendes Oel von eigentümlichem, etwas an Phenylisonitril erinnerndem Geruch dar; Sd. 148°. An der Luft oxydiert es sich zu einem festen, gelben Körper, wahrscheinlich Arsenobenzol, $C_6H_5As{=}As.C_6H_5$ (s. d.); Salpetersäure oxydiert es zu Phenylarsinsäure. Beim Erhitzen mit Jodalkylen liefert Phenylarsin Phenyltrialkylarsoniumjodide [Dehn, Am. 33, 147], während es, für sich allein über 300° erhitzt, in Triphenylarsin, Arsen und Wasserstoff zerfällt [Dehn, Am. 40, 117]:

$$3\,C_6H_5AsH_2 = (C_6H_5)_3As + 2\,As + 3\,H_2.$$

Benzylarsin, $C_6H_5.CH_2.AsH_2$, entsteht analog durch Reduktion von Benzylarsinsäure mit Zinkstaub und Salzsäure; gelbliche Flüssigkeit, die unter 262 mm Druck bei 140° siedet. Vereinigt sich mit Platinchlorid zu $C_6H_5.CH_2AsH_2.PtCl_4$(?); durch Oxydation an der Luft geht es in Benzylarsinsäure und ein rotes Produkt, vielleicht $[C_7H_7As]_x$, über; eine ähnliche, polymere Arsenoverbindung scheint sich auch beim Erhitzen des Arsins auf 250° zu bilden [Dehn, Am. 40, 118 und 120].

b) Primäre Arsine mit *substituiertem* Kohlenwasserstoffrest.

Primäre substituierte Arsine sind von Kahn dargestellt und untersucht worden. Dieselben entstehen aus den entsprechenden substituierten

[1]) Nach Kahn [Chem. Ztg. 1912, 1099] ist es keineswegs nötig, den Zinkstaub zu amalgamieren. Wesentlich ist dagegen, daß das gebildete Arsin sofort dem Reaktionsgemisch entzogen wird, was am besten durch Vornahme der Reaktion in strömendem Wasserdampf geschieht. Kahn beschreibt das Phenylarsin als eine außerordentlich giftige Substanz, die die Schleimhäute heftig angreift und auch auf der Haut sehr schmerzhafte Verätzungen und Entzündungen hervorruft. Sd. 86° unter 2 mm, Sd. 90° unter 10 mm Druck.

Arsinsäuren[1]) durch energische Reduktion in saurer Lösung mit naszierendem Wasserstoff. Im Gegensatz zum Phenylarsin sind die substituierten Arsine, welche salzbildende Gruppen im Molekül enthalten, verhältnismäßig beständig und ungiftig und besitzen therapeutische Wirkung, z. B. bei trypanosomeninfizierten Tieren; eine praktische Verwendung in der Medizin hat sich daraus allerdings noch nicht ergeben [Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 251 571, C. 12, II, 1415]. Vom chemischen Standpunkt hervorzuheben ist die Fähigkeit der Arsine, mit den primären Halogenarsinen bzw. den primären Arsinoxyden unter Bildung von Arsenoverbindungen (s. d.) zu reagieren:

$$RAsH_2 + RAsCl_2 = RAs:AsR + 2\,HCl, \text{ bzw.}$$

$$RAsH_2 + RAsO = RAs:AsR + H_2O.$$

Diese Reaktion ist von besonderem Interesse, weil sie durch Einwirkung eines Arsins auf ein Arsinoxyd (Chlorarsin) mit anders geartetem Kohlenwasserstoffrest die Synthese von unsymmetrischen Arsenoverbindungen zuerst ermöglicht hat:

$$RAsH_2 + R'AsO = RAs:AsR' + H_2O$$

[R. Kahn, loc. cit.; D.R.P. 254 187].

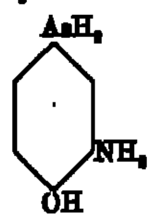
4-Aminophenyl-arsin, $NH_2.C_6H_4AsH_2$. 4-Aminophenylarsinsäure wird in Methylalkohol mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert, worauf man vom Ungelösten abfiltriert und mit Natronlauge alkalisch macht. Man destilliert nun mit Wasserdampf und entzieht das Produkt dem Destillat durch Aether. Beim Verdunsten hinterbleibt das Arsin als farbloses Oel vom Sd. 132° unter 10 mm Druck, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich in Wasser. An der Luft scheidet es infolge Oxydation alsbald einen Niederschlag von gelbem Diamino-arsenobenzol aus [Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 251 571, C. 12, II, 1415].

p-Phenylglycin-arsin, $COOH.CH_2.NH.C_6H_4AsH_2$. p-Phenylglycinarsinsäure wird mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert. Aus dem Filtrat vom ungelösten Metall fällt Natriumacetat das Zinksalz des Phenylglycinarsins als weißen Niederschlag aus. Durch Umsetzung mit Soda gewinnt man daraus eine Lösung des Natriumsalzes, aus dem Salzsäure das freie Phenylglycinarsin abscheidet. Schwach gelblicher Niederschlag, färbt sich bald tiefer gelb und zersetzt sich beim Erhitzen, indem es sich über 100° dunkel färbt. In Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich [loc. cit.].

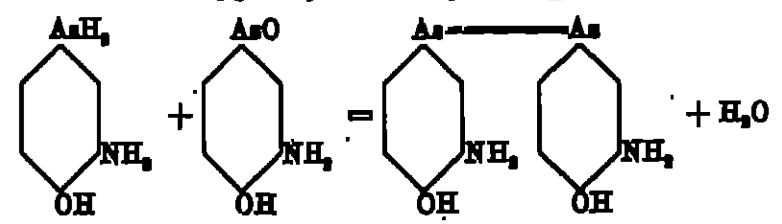
[1]) Oder auch aus den entsprechenden Arsinoxyden bzw. Arsenoverbindungen.

4-Oxyphenylarsin, $OH.C_6H_4AsH_2$. Man reduziert 4-Oxyphenylarsinsäure (s. d.) mit Zinkstaub und Salzsäure, filtriert vom Ungelösten und schüttelt mit Aether aus. Dem Aether wird das Reaktionsprodukt durch Natronlauge entzogen und aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Weißer Niederschlag, der sich unter Gelbfärbung beim Aufbewahren verändert und schließlich rot wird. Färbt sich beim Erhitzen auf 75° dunkel und zersetzt sich vollständig bei 155°; löslich in Natronlauge, schwer in Wasser, Alkohol [loc. cit.].

3-Amino-4-oxy-phenylarsin



Man reduziert 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (s. d.) mit Zinkstaub und Salzsäure. Aus der schließlich entfärbten, filtrierten Lösung kristallisiert beim Abkühlen das Chlorzinkdoppelsalz des Reaktionsproduktes, das man mit Natriumacetat zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Arsin wird in Aether aufgenommen, dem Aether durch Natronlauge entzogen und aus dieser Lösung durch Essigsäure abgeschieden. Pulver, färbt sich oberhalb 100° dunkel und zersetzt sich vollkommen bei 185°; löslich in Natronlauge und Salzsäure, Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Wasser [loc. cit.]. Die Substanz ist interessant wegen ihrer guten therapeutischen Wirkung und ferner wegen ihrer Verwandtschaft mit der Base des Salvarsans (s. d.), in welche sie durch Kuppeln mit 3-Amino-4-oxyphenylarsinoxyd übergeht:



[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099 und D.R.P. 254 187].

2. Primäre Halogenarsine.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Versuche, diese Körper nach Friedel und Crafts aus Kohlenwasserstoff und Arsentrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu synthetisieren, sind gescheitert; dagegen entstand beim Durchleiten der

Dämpfe von Benzol und $AsCl_3$ durch ein glühendes Rohr **Phenyldichlorarsin**, das sich aber vom gleichzeitig gebildeten **Diphenyl** nicht recht trennen ließ [La Coste, Michaelis, B. 11, 1883; A. 201, 191, 198]. Zur **Darstellung** der Arylhalogenarsine setzt man entweder die entsprechenden Quecksilberdiaryle mit Arsentrichlorid um:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2;$$

oder man erhitzt die **Triarylarsine** (s. d.) mit Arsentrichlorid auf höhere Temperatur:

$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2.$$

Michaelis gibt der zweiten Reaktion den Vorzug, da die mittels Quecksilberdiaryl bereiteten Arsenverbindungen bisweilen hartnäckig Quecksilberchlorid festhalten.

Die Arylhalogenarsine gehen mit Alkalien in die **Arylarsinoxyde** über, aus denen sie umgekehrt durch Einwirkung starker Halogenwasserstoffsäuren erhalten werden können. Die **Jodarsine** sind lebhaft gelb bis gelbrot gefärbt.

Phenyldichlorarsin, $C_6H_5AsCl_2$, bildet sich auch aus **Arsenobenzol** (s. d.) und Chlor [Michaelis, Schulte, B. 14, 912]:

$$\underset{\text{Arsenobenzol}}{C_6H_5As = As.C_6H_5} + 2\,Cl_2 = 2\,C_6H_5AsCl_2.$$

Ueber die Darstellung mittels $(C_6H_5)_2Hg$[1]) vgl. Michaelis, B. 8, 1317; M., La Coste, A. 201, 196; mittels $(C_6H_5)_3As$: M., Reese, B. 15, 2876; M., Loesner, B. 27, 264. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 250—252° siedet, an der Luft kaum raucht und gegen Wasser beständig ist. Riecht in der Kälte schwach, in der Wärme scharf und stechend und wirkt, auf die Haut gebracht, heftig ätzend.

Phenyldibromarsin, $C_6H_5AsBr_2$. Bildung aus **Phenylarsinoxyd**, C_6H_5AsO, und starker Bromwasserstoffsäure beim Erwärmen [La Coste, M., A. 201, 203]. Farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, die bei 285° nicht unzersetzt siedet. Zerfällt mit Brom nach der Gleichung:

$$C_6H_5AsBr_2 + Br_2 = C_6H_5Br + AsBr_3.$$

Phenyldijodarsin, $C_6H_5AsJ_2$, eine rote, ölige Flüssigkeit, entsteht ebenfalls aus dem **Phenylarsinoxyd** und Jodwasserstoffsäure, ferner auch beim Aufbewahren von **Jodarsenobenzol** (s. d.):

$$(C_6H_5)_2As_2J_2 + O_2 + H_2O = C_6H_5AsJ_2 + C_6H_5AsO_3H_2$$

[M., Schulte, B. 14, 913; 15, 1953].

---

[1]) Wie Quecksilberdiphenyl reagiert auch Magnesiumdiphenyl: Waga, A. 282, 327.

Homologe Arylhalogenarsine.

Tabelle 4.

Name und Formel	Sm.	Sd.	Bildungsweise	Literaturangaben
2-Methylphenyl-dichlorarsin, o-Tolyldichlorarsin $C_6H_4<^{AsCl_2\ (1)}_{CH_3\ (2)}$	—	264° in CO_2	Aus Quecksilber-o-ditolyl und Arsentrichlorid	La Coste, Michaelis[1]), A. 201, 248
3-Methylphenyl-dichlorarsin, m-Tolyldichlorarsin $C_6H_4<^{AsCl_2\ (1)}_{CH_3\ (3)}$	—	270°	Aus m-Tritolylarsin und Arsentrichlorid bei 300°	M., A. [illegible], [illegible]
4-Methylphenyl-dichlorarsin, p-Tolyldichlorarsin $C_6H_4<^{AsCl_2\ (1)}_{CH_3\ (4)}$	31°	267° in CO_2	Aus Quecksilber-p-ditolyl und Arsentrichlorid; aus Tri-p-tolylarsin und $AsCl_3$ bei 230—240°	La Coste, M., A. 201, 248; M., A. [illegible], 301
Benzyldichlorarsin $C_6H_5CH_2AsCl_2$	—	175° unter 50 mm Druck	Aus Tribenzylarsin und Arsentrichlorid bei 160—180°	M., Paetow, A. [illegible], 91
2,4-Dimethyl-phenyl-dichlorarsin, m-Xylyldichlorarsin $C_6H_3\begin{cases}AsCl_2\ (1)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (4)\end{cases}$	42—43°	278°	Aus Quecksilber-di-xylyl und Arsentrichlorid; aus Tri-m-xylylarsin und $AsCl_3$ bei 240°	M., A. [illegible], [illegible]
2,5-Dimethyl-phenyl-dichlorarsin, p-Xylyldichlorarsin $C_6H_3\begin{cases}AsCl_2\ (1)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (5)\end{cases}$	63°	285°	Aus Quecksilberdixylyl und Arsentrichlorid. Aus Tri-p-xylylarsin und $AsCl_3$ bei 280°	M., A. [illegible], [illegible]
2,5-Dimethyl-phenyl-dijodarsin $C_6H_3\begin{cases}AsJ_2\ (1)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (5)\end{cases}$	45°	—	Aus 2,5-Dimethyl-phenyl-arsinoxyd und Jodwasserstoffsäure	M., A. [illegible], [illegible]
2,4,5-Trimethyl-phenyl-dichlorarsin, Pseudocumyl-dichlorarsin $C_6H_2\begin{cases}AsCl_2\ (1)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (4)\\ CH_3\ (5)\end{cases}$	82,5°	190° unter 80 mm	Aus Tripseudocumylarsin und Arsentrichlorid bei 200°	M., A. [illegible], [illegible]

[1]) Der Name Michaelis ist im nachfolgenden häufig mit M. abgekürzt.

Name und Formel	Sm.	Sd.	Bildungsweise	Literaturangaben
4-Isopropyl-phenyl-dichlorarsin, p-Cumyl-dichlorarsin $C_6H_4<^{AsCl_2 (1)}_{CH(CH_3)_2 (4)}$	—	170° unter 20 mm	Aus Tricumylarsin und Arsentrichlorid bei 170°	Michaelis, A. 320, 340
Tert.-Butyl-phenyl-dichlorarsin $C_6H_4<^{AsCl_2}_{C(CH_3)_3}$	—	175—180° unter 20 mm	Aus Tri-(tert.-butyl-phenyl)arsin und Arsentrichlorid bei 200°	M., A. 320, 341
α-Naphtyl-dichlorarsin $C_{10}H_7AsCl_2$	63°	—	Aus Quecksilber-α-dinaphtyl und Arsentrichlorid. Aus α-Trinaphtylarsin und $AsCl_3$	Kelbe, B. 11, 1503; M., Schulte, B. 15, 1954; M., A. 320, 342
β-Naphtyl-dichlorarsin $C_{10}H_7AsCl_2$	69°	—	Aus Quecksilber-β-dinaphtyl und Arsentrichlorid	M., A. 320, 342
Biphenyl-p-chlorarsin, 4-Phenylbenzol-chlorarsin $C_6H_5.C_6H_4.AsCl_2$	74°	—	Aus Arsinoxyd durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure	Lettermann, Diss., S. 32, Rostock 1911.

b) Mit *substituiertem* Kohlenwasserstoffrest.

Primäre Halogenarsine mit substituiertem Aryl entstehen zum Teil nach den gleichen Reaktionen wie die vorstehend beschriebenen mit Kohlenwasserstoffrest, namentlich auch aus den entsprechenden Arsinoxyden durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren; manche, namentlich Jodarsine, wurden durch Reduktion der Arsinsäuren dargestellt.

4-Jodphenyl-dijodarsin, $J.C_6H_4AsJ_2$, goldgelbe Nadeln vom Sm. 80°, wird durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf p-Jodphenylarsinsäure (s. d.) sowie als Nebenprodukt bei der Darstellung der letzteren erhalten:

$$J.C_6H_4AsO_3H_2 + 4HJ = J.C_6H_4AsJ_2 + 3H_2O + J_2.$$

Gibt mit Wasser das Oxyd $J.C_6H_4AsO$ [Mameli, Patta, C. 09, I, 1091; II, 1856; biologische Wirkung C. 11, II, 628].

3-Nitrophenyl-dichlorarsin, $NO_2.C_6H_4AsCl_2$, kleine, weiße Kristalle vom Sm. 46—47°, entsteht aus dem Tetrachlorid durch Behandeln mit überschüssigem Dinitro-arsenobenzol [M., Loesner, B. 27, 269]:

$$(NO_2.C_6H_4As)_2 + 2NO_2.C_6H_4AsCl_4 = 4NO_2.C_6H_4.AsCl_2.$$

3-Nitrophenyl-dibromarsin, $NO_2.C_6H_4AsBr_2$, kleine weiße Kristalle, wurde aus der Arsenoverbindung durch Einwirkung von Brom in Petroläther gewonnen:

$$(NO_2.C_6H_4As)_2 + 2Br_2 = 2NO_2.C_6H_4AsBr_2$$

[B. 27, 269]. Analog entsteht

3-Nitro-4-Methylphenyl-dibromarsin, $NO_2.C_6H_3(CH_3)AsBr_2$, weiße oder schwach bräunliche Schüppchen, die sich bei 260° zersetzen [Michaelis, A. 320, 316].

4-Aminophenyldichlorarsin-Chlorhydrat,

$HCl, NH_2.C_6H_4AsCl_2$,

Nädelchen vom Sm. 139—140°, in unreinem Zustand bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf 4-Aminophenylarsinsäure beobachtet [Ehrlich, Bertheim, B. 43, 920], wird rein aus p-Aminophenylarsinoxyd und Salzsäure erhalten. Analog entsteht das Bromarsin-Bromhydrat, lockere, kristallinische Masse, Sm. um 184°, und das Jodarsin-Jodhydrat. Letzteres wird jedoch vorteilhafter durch Reduktion der p-Aminophenylarsinsäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt; lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver, verflüssigt sich oberhalb 90° ohne scharfen Sm., löst sich in Wasser farblos auf unter hydrolytischer Spaltung in Arsinoxyd und Jodwasserstoffsäure. Diese drei Halogenarsine zerfallen in der Hitze nach der Gleichung:

$$HHlg, NH_2.C_6H_4AsHlg_2 = AsHlg_3 + C_6H_5NH_2$$

[Bertheim, B. 44, 1070—1072].

4-Acetaminophenyl-dichlorarsin-Semichlorhydrat $[C_2H_3O.NH.C_6H_4AsCl_2]_2, HCl$. Darstellung durch Reduktion von 4-Acetamino-phenylarsinsäure (s. d.) mit Phosphortrichlorid in Essigester; derbe, warzige Kristallgebilde, Sm. 187° unter Schäumen [Bertheim, B. 44, 1074].

4-Dimethylamino-phenyldichlorarsin-Chlorhydrat, HCl, $(CH_3)_2N.C_6H_4.AsCl_2$, feine weiße Nadeln, Sm. 116°, entsteht aus dem Arsinoxyd und starker Salzsäure; analog mittels Bromwasserstoffsäure das Bromarsin-Bromhydrat [M., Rabinerson, A. 270, 142]. Ebenfalls aus den Arsinoxyden und den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen folgende

Homologe und substituierte Dialkylamino-arylhalogenarsine.

Tabelle 5.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Diäthylamino-phenyldichlorarsin-Chlorhydrat; HCl, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4AsCl_2$	189°	M., Rabinerson, A. 270, 142
4-Dimethylamino-2-bromphenyl-dichlorarsin-Chlorhydrat, HCl, $(CH_3)_2N.C_6H_3(Br)AsCl_2$	115°	Mroeskowski, Dissertation, Rostock, 1910, S. 33—42
-Bromarsin-Bromhydrat	145°	
Jodarsin-Jodhydrat	182° u. Zers.	

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Dimethylamino-2-methylphenyldichlorarsin-Chlorhydrat $HCl, (CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3)AsCl_2$	112°	Mroczkowski, Dissertation, Rostock, 1910, S. 51
4-Dimethylamino-3-methylphenyl-dichlorarsin-Chlorhydrat $HCl, (CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3)AsCl_2$	145°	Michaelis, A. 320, 319; Mroczkowski, Diss., S. 56—57
Bromarsin-Bromhydrat	166°	
Jodarsin-Jodhydrat	—	
4-Dimethylamino-2,5-dimethylphenyl-dichlorarsin-Chlorhydrat $HCl, (CH_3)_2N.C_6H_2(CH_3)_2.AsCl_2$	156°	Mroczkowski, Diss., S. 61
Bromarsin-Bromhydrat	160°	
4-Dimethylamino-naphthyl-dichlorarsin-Chlorhydrat (Strukturformel: Naphthalinring mit $AsCl_2$ und $N(CH_3)_2HCl$)	—	Mroczkowski, Diss., S. 65
Bromarsin-Bromhydrat	—	
2-Dimethylamino-naphthyldichlorarsin-Chlorhydrat, $HCl, (CH_3)_2N.C_{10}H_6AsCl_2$	158°	Ebenda, S. 68
Bromarsin-Bromhydrat	168°	
4-Dimethylamino-3-methoxyphenyldichlorarsin-Chlorhydrat $HCl, (CH_3)_2N.C_6H_3(O.CH_3).AsCl_2$	158°	Ebenda, S. 75—76
Bromarsin-Bromhydrat	—	
Jodarsin-Jodhydrat	98°	

4-Phenylglycindichlorarsin-Chlorhydrat,

$HCl, COOH.CH_2.NH.C_6H_4AsCl_2$.

Eine Lösung von p-Phenylglycin-arsinsäure (s. d.) in starker Salzsäure wird in Gegenwart einer Spur Jodwasserstoffsäure bei –10° mit schwefliger Säure reduziert, worauf das Chlorarsin kristallinisch ausfällt [D.R.P. 251104; C. 1912, II, 1414 u. D.R.P. 254187].

4-Amino-3-nitro-phenyl-dijodarsin, $(NH_2)(NO_2).C_6H_3AsJ_2$, Sm. 90°, wurde durch Behandeln der entsprechenden Arsinsäure mit Jodwasserstoffsäure in gelinder Wärme erhalten [Mameli, C. 1909, II, 1857].

4-Methoxyphenyldichlorarsin, Anisyldichlorarsin, $CH_3O.C_6H_4AsCl_2$, entsteht nach der allgemeinen Bildungsweise der Halogenarsine mit Kohlenwasserstoffrest durch Erhitzen von Trianisylarsin mit Arsentrichlorid auf 200° [M.,

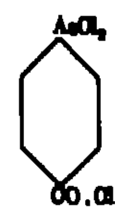
Weitz, B. 29, 51]. Farblose Kristallmasse Sm. 48°, Sd. 160° unter 30 mm, 230° unter 117 mm [Michaelis, A. 320, 296]. Analog aus Triphenetylarsin bei 220° wurde erhalten das

4-Aethoxyphenyl-dichlorarsin, Phenetyldichlorarsin $C_2H_5O.C_6H_4AsCl_2$, Sd. 186° unter 29 mm [M., A. 320, 290].

4-Carboxy-phenyl-dichlorarsin, Benzarsinchlorür, $COOH.C_6H_4AsCl_2$. Darstellung aus dem Jodür mittels Chlorsilber, besser aus der p-Benzarsinsäure durch Phosphortrichlorid. Farblose Nadeln, Sm. 157—158° [La Coste, A. 208, 16].

4-Carboxyphenyl-dijodarsin, Benzarsinjodür, $COOH.C_6H_4AsJ_2$, entsteht durch Reduktion der Arsinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in der Wärme [La Coste, A. 208, 18]. Gelbe, wollige Nadeln aus Chloroform, deren Sm. La Coste mit 153°, Bertheim mit 172° angibt [B. 41, 1857].

Säurechlorid des Benzarsinchlorürs



Diese Substanz wird durch Behandeln von Benzarsinchlorür oder von benzarsiniger Säure, $COOH.C_6H_4As(OH)_2$ (s. d.), bzw. deren Anhydrid mit Phosphorpentachlorid erhalten. Ziemlich bewegliche, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, löslich in Chloroform, Aether, Benzol; Sd. 189—190° unter 19 mm Druck [Franz. P. 441915; Rep. Chem. 1912, 605]. Verhält sich gegen Alkohole und Phenole wie Benzoylchlorid [vgl. Fourneau, Oechslin Chem. Ztg. 1912, 1314].

3. Primäre Arsinoxyde.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese sind durch Behandeln der Halogenarsine, meist der Chlorarsine, mit Wasser und Alkali oder Alkalikarbonat erhalten worden:

$$C_6H_5AsCl_2 + Na_2CO_3 = C_6H_5AsO + 2NaCl + CO_2.$$

Sie stellen feste, weiße Körper dar, die weniger gut kristallisieren als die Arsinsäuren; beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzen sie sich, nicht selten unter Bildung eines tertiären Arsins:

$$3C_6H_5AsO = \underset{\text{Triphenyl-arsin}}{(C_6H_5)_3As} + As_2O_3.$$

Die primären Arsinoxyde besitzen ferner einen amphoteren Charakter; sie lösen sich sowohl in starken Säuren (mit Halogenwasserstoffsäuren werden die Halogenarsine zurückgebildet), als auch in kaustischem Alkali (nicht oder nur wenig in Alkalikarbonat und Ammoniak). Die diesen salzartigen Alkaliverbindungen entsprechenden „arylarsinigen Säuren" $RAs(OH)_2$, sind jedoch nur ausnahmsweise bekannt; besser charakterisiert

sind ihre **Ester**, $RAs(OR_1)_2$. — Mit **Oxydationsmitteln** gehen die Arsinoxyde in die **Arylarsinsäuren** über:

$$C_6H_5AsO + O + H_2O = C_6H_5AsO_3H_2,$$

während mit **Reduktionsmitteln Arsenoverbindungen** entstehen:

$$2\,C_6H_5AsO + 2\,H_2 = \underset{\text{Arsenobenzol}}{C_6H_5As : AsC_6H_5} + 2\,H_2O.$$

Phenylarsinoxyd, C_6H_5AsO, wird aus Phenyldichlorarsin durch Behandlung mit Wasser und Soda und Umlösen des ausgeschiedenen festen Kuchens mit Alkohol erhalten [La Coste, Michaelis, A. 201, 200]; kristallinische Krusten von charakteristischem, an Anis erinnerndem Geruch, reizt beim Erwärmen die Schleimhäute heftig. Es ist mit Wasserdampf etwas flüchtig, löslich in Benzol, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Salzsäure wird das Chlorür zurückgebildet; Natronlauge löst das Oxyd leicht, nicht aber Ammoniak. Sm. 119—120°; bei höherem Erhitzen entsteht Triphenylarsin und arsenige Säure.

Phenylarsinimid, $C_6H_5As = NH$, resultiert durch Einwirkung von **trockenem** Ammoniak auf Phenyldichlorarsin, gelöst in Benzol. Weiße Kristallmasse, Sm. 270°, löslich in Benzol, Xylol, wenig löslich in Aether, absolutem Alkohol; äußerst empfindlich gegen Wasser, mit dem es sofort in Phenylarsinoxyd und Ammoniak zerfällt. Durch Einwirkung von Aminen auf Phenyldichlorarsin scheinen Verbindungen $C_6H_5As(Cl)NH.R$ und $C_6H_5As(Cl)NR_2$ zu entstehen [M., A. 320, 291].

Phenylarsinigsäure-Ester werden ganz allgemein erhalten durch Behandeln von Phenyldichlorarsin mit Natriumalkoholaten bzw. -phenolaten:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2\,NaO.R = C_6H_5As(OR)_2 + 2\,NaCl.$$

Diese Ester sind sehr leicht verseifbar und zerfallen schon mit Wasser in Phenylarsinoxyd und den betreffenden Alkohol [M., A. 320, 286—290].

Dimethylester, $C_6H_5As(OCH_3)_2$, farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, siedet nicht ganz unzersetzt bei 220°, unter 18 mm bei 116°. — **Diäthylester**, Sd. 192° unter 15 mm. — **Diphenylester**, $C_6H_5As(O.C_6H_5)_2$, Sd. 245° unter 15 mm, entsteht auch aus Phenyldichlorarsin und Phenol bei 200°, ist aber dann leicht chlorhaltig. — **Di-p-kresylester**, $C_6H_5As(O.C_6H_4.CH_3)_2$, gelbliches Oel, Sd. 235° unter 12 mm. — **Dibenzylester**, $C_6H_5As(O.CH_2.C_6H_5)_2$, hellgelbes Oel, Sd. 296° unter 30 mm. — **Di-β-naphtylester**, farblose Nadeln, Sm. 112—114°. — **1,2-Phenylenester**, $C_6H_5As(O_2 = C_6H_4)$, aus Brenzkatechinblei und Phenyldichlorarsin in Xylol, weiße, strahlig kristallinische Masse, Sm. 83°; Sd. 197—198° unter 15 mm.

Die **Homologen** des Phenylarsinoxyds sind sämtlich, wie das Anfangsglied der Reihe, aus den entsprechenden Chlorarsinen durch Behandeln mit Wasser und Soda (gelegentlich auch Natriumhydroxyd) erhalten worden.

Homologe Aryl-arsinoxyde.

Tabelle 6.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
2-Methylphenyl(o-Tolyl)-arsinoxyd $C_6H_4<^{AsO\ (1)}_{CH_3\ (2)}$	145—146°	La Coste, Michaelis, A. 201, 251
3-Methylphenyl(m-Tolyl)-arsinoxyd $C_6H_4<^{AsO\ (1)}_{CH_3\ (3)}$	—	M., A. 320, 287
4-Methylphenyl(p-Tolyl)-arsinoxyd $C_6H_4<^{AsO\ (1)}_{CH_3\ (4)}$	156°	La Coste, M., A. 201, 251
2,4-Dimethylphenyl(m-Xylyl)-arsinoxyd $C_6H_3(AsO\ (1))(CH_3\ (2))(CH_3\ (4))$	Gegen 220°	M., A. 320, [illegible]
2,5-Dimethylphenyl(p-Xylyl)-arsinoxyd $C_6H_3(AsO\ (1))(CH_3\ (2))(CH_3\ (5))$	165°	M., A. 320, 287
Tert.-Butylphenyl-arsinoxyd $C_6H_4<^{AsO}_{C(CH_3)_3}$	89°	M., A. 320, 341
1-Naphthyl(α-Naphthyl)-arsinoxyd $C_{10}H_7AsO$	245°	M., Schulte, B. 15, 1954
2-Naphthyl(β-Naphthyl)-arsinoxyd	270°	M., A. 320, 343
Biphenyl-p-arsinoxyd, 4-Phenylbenzol-arsinoxyd $C_6H_5 . C_6H_4AsO$	196°	Lettermann, Diss., S. 31 Rostock 1911

b) Arylarsinoxyde mit *substituiertem* Kohlenwasserstoffrest.

Einige der hierher gehörigen Verbindungen sind durch direkte Synthese erhalten worden (vgl. Dimethylamino-phenylarsinoxyd), andere entstehen, wie die nicht substituierten Arsinoxyde, aus den Halogenarsinen durch Behandlung mit Alkalien. Als wichtigste Bildungsweise kommt jedoch hier die Reduktion der entsprechenden Arsinsäuren in Betracht; z. B.:

$$\underset{\text{Aminophenyl-arsinsäure}}{NH_2 . C_6H_4AsO_3H_2} + H_2 = \underset{\text{Aminophenyl-arsinoxyd}}{NH_2 . C_6H_4AsO} + 2H_2O.$$

So gelingt es namentlich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die salz- oder schwefelsaure Lösung (Suspension) der Arsinsäuren bei

Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoffsäure das Arsinoxyd zu erhalten, dessen Isolierung sich dann nach seinen Eigenschaften zu richten hat; in anderen Fällen ist die Reduktion der Arsinsäure mit Phenylhydrazin oder Phosphortrichlorid bewirkt worden [vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 43, 918—920]. Die Produkte sind mit Vorsicht zu behandeln, da viele die Schleimhäute der Nase und des Rachens in der heftigsten Weise angreifen. Ueberhaupt zeigen die Arsinoxyde sehr ausgesprochene physiologische Wirkungen: sie sind ganz bedeutend giftiger als die zugehörigen Arsinsäuren und auch giftiger als die entsprechenden Arsenoverbindungen. Manche besitzen selbst noch in sehr großen Verdünnungen stark abtötende Wirkung auf Parasitenaufschwemmungen und vermögen infizierte Tiere der Heilung zuzuführen, ohne jedoch bisher in der Humanmedizin Verwendung gefunden zu haben [vgl. „Arsenoverbindungen mit substituierten Kohlenwasserstoffresten"].

4-Jodphenyl-arsinoxyd, $J.C_6H_4AsO$, entsteht aus dem Jodarsin durch Behandeln mit Wasser, Alkalien oder Alkalikarbonaten. Sm. 245—250° [Mameli, Patta, C. 09, II, 1856].

3-Nitrophenyl-arsinige Säure, $NO_2.C_6H_4As(OH)_2$. Zur Darstellung löst man das Chlor- oder Bromarsin in Alkali und fällt mit Kohlensäure oder Salzsäure. Die Substanz bildet weiße Flocken, die sich beim Erhitzen bräunen und verpuffen; sie sind infolge des acidifizierenden Einflusses der Nitrogruppe merklich löslich in kohlensaurem Alkali [M., Loesner, B. 27, 269].

4-Nitrophenyl-arsinige Säure, $NO_2.C_6H_4As(OH)_2$, wird aus 4-Nitrophenylarsinsäure durch Reduktion mit schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure erhalten. In Wasser unlösliches Pulver, das sich in Natronlauge löst und aus dieser Lösung (im Gegensatz zur entsprechenden Arsinsäure) durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

4-Aminophenyl-arsinoxyd, $NH_2.C_6H_4AsO, 2H_2O$, wird durch Reduktion der p-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure) mittels schwefliger Säure bei Gegenwart von etwas Jodwasserstoffsäure, mit Phenylhydrazin oder auch mit Phosphortrichlorid erhalten; im letzteren Falle entsteht intermediär das Chlorhydrat des Chlorarsins,

$$HCl.NH_2.C_6H_4AsCl_2.$$

Prächtige, glasglänzende Prismen, die von 80° an erweichen und be 100° unter Aufschäumen sich verflüssigen; durch Trocknen bei 15 mm Druck und 65° gehen sie in die wasserfreie Substanz über, die um 100° teilweise schmilzt, dann wieder fest wird und bei 185—186° klar und durchsichtig geschmolzen ist. Das p-Amino-phenylarsinoxyd ist ein äußerst reaktionsfähiger Körper es vereint nicht nur die Re-

aktionen der primären Amine mit denjenigen der Arsinoxyde, sondern offenbart noch eine besondere Beweglichkeit des Moleküls: so verwandelt es sich beim bloßen Aufkochen seiner wäßrig-salzsauren Lösung in 4,4',4''-Triamino-triphenylarsin (s. d.):

$$3\,NH_2 . C_6H_4AsO = [NH_2 . C_6H_4]_3As + As_2O_3.$$

Andrerseits zeigt es, namentlich in alkalischer Lösung, einen ungesättigten Charakter und geht gerne wieder in die gesättigten Verbindungen mit fünfwertigem Arsen über; unter geeigneten Bedingungen geschieht dies unter Herstellung einer zweiten Arsen-Kohlenstoffbindung, so daß eine sekundäre Arsinsäure entsteht:

$$NH_2 . C_6H_4AsO + Cl . CH_2 . COOH + H_2O = NH_2 . C_6H_4{-}AsO(OH)(CH_2 . COOH) + HCl$$

[Ehrlich, Bertheim, B. 43, 917; D.R.P. 206057, C. 09, I, 962].

Auch in biologischer Hinsicht ist das 4-Aminophenylarsinoxyd sehr interessant. Es ist außerordentlich viel giftiger als die entsprechende Arsinsäure; im Gegensatz zur letzteren wirkt es auch „in vitro" auf Trypanosomen ein, und zwar noch in großen Verdünnungen. So bewirkten Trypanosomen, die in einer Lösung 1:3000000 p-Aminophenylarsinoxyd aufgeschwemmt waren, keine Infektion mehr, und selbst bei einer Verdünnung von 1:24000000 war noch eine Wirkung zu erkennen dadurch, daß die Infektion sich um 24 Stunden verzögerte [Ehrlich, Bertheim, B. 44, 1267]. Nach Ehrlich hat man sich diesen Vorgang so vorzustellen, daß reaktionsfähige Gruppen der Parasitensubstanz, die sog. Chemoceptoren bzw. Arsenoceptoren, den dreiwertigen Arsenrest des p-Aminophenylarsinoxyds (sowie anderer Arsinoxyde und Arsenoverbindungen) verankern, nicht aber den gesättigten, fünfwertigen der Aminophenylarsinsäure. Daß die letztere „in vivo" gleichwohl eine abtötende Wirkung ausübt, erklärt Ehrlich dadurch, daß sie im Organismus des Versuchstieres, wenigstens zum Teil, zum Arsinoxyd reduziert wird [vgl. Ehrlich, B. 42, 27 ff.; W. Roehl, Berl. klin. Wochenschr. 1909, Nr. 11; Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentelle Therapie Bd. 2, Heft 4, S. 496 (1909)].

4-Amino-3-methylphenyl-arsinoxyd, $NH_2 . C_6H_3(CH_3)AsO$, entsteht durch Reduktion der 4-Amino-3-methylphenylarsinsäure. Erweicht unter 100°, ist bei ca. 160° klar geschmolzen [D.R.P. 212205, C. 09, II, 435].

4-Acetamino-phenyl-arsinoxyd tritt in zwei Formen auf:

Form a, $C_2H_3O . NH . C_6H_4AsO$, undeutlich kristallinisch, schwer löslich, Sm. 228—230, entsteht durch Reduktion der Acetamino-phenylarsinsäure mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure.

Form b, $C_2H_3O . NH . C_6H_4AsO, H_2O$, wird durch Acetylieren des p-Amino-

phenylarsinoxyds erhalten. Es bildet schöne, keilförmige Kristalle, ist in Lösungsmitteln leichter löslich als die Form a, schmilzt größtenteils um 100° unter Aufschäumen und zum zweiten Male bei 271° [Bertheim, B. 44, 1073—75].

Eine Reihe am Stickstoff alkylierter Aminoarylarsinoxyde sind durch direkte Synthese erhalten worden. Tertiäre Amine reagieren schon bei Wasserbadtemperatur leicht mit Arsentrichlorid nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2N.C_6H_5 + AsCl_3 = HCl, (CH_3)_2N.C_6H_4AsCl_2.$$

Zur Isolierung gießt man in überschüssige Natronlauge, trennt von Nebenprodukten und unverändertem Amin, übersättigt mit Salzsäure[1]) und fällt, nötigenfalls nach vorhergehendem Filtrieren, durch Zusatz von Soda oder Ammoniak das Arsinoxyd.

Alkylierte Amino-aryl-arsinoxyde.

Tabelle 7.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Methylamino-phenylarsinoxyd $CH_3NH.C_6H_4AsO$	65°	Mroeskowski, Diss., Rostock 1910, S. 78
4-Dimethylamino-phenylarsinoxyd $(CH_3)_2N.C_6H_4AsO$	75°	Michaelis, Rabinerson, A. 270, 141
4-Diäthylamino-phenylarsinoxyd $(C_2H_5)_2N.C_6H_4AsO$	53°	Ebenda, S. 143
4-Dimethylamino-2-bromphenylarsinoxyd $(CH_3)_2.N.C_6H_3(Br)AsO$	92°	Mroeskowski, Diss., S. 39
4-Dimethylamino-2-methylphenylarsinoxyd $(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3)AsO$	80°	Ebenda, S. 47
4-Dimethylamino-3-methylphenylarsinoxyd $(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3)AsO$	55°	M., A. 320, 318, Mroeskowski, Diss., S. 55
4-Dimethylamino-2,5-dimethylphenylarsinoxyd $(CH_3)_2N.C_6H_2(CH_3)_2AsO$	93°	Mroeskowski, Diss., S. 59
2-Dimethylamino-naphthylarsinoxyd $(CH_3)_2N.C_{10}H_6AsO$	128°	Ebenda, S. 67
4-Dimethylamino-naphtylarsinoxyd $(CH_3)_2N.C_{10}H_6AsO$	195°	Ebenda, S. 68
4-Dimethylamino-3-methoxyphenylarsinoxyd $(CH_3)_2N.C_6H_3(O.CH_3)AsO$	60°	Ebenda, S. 71

[1]) Zweckmäßiger fällt man derart, daß man der alkalischen Flüssigkeit die dem angewandten NaOH äquivalente Menge Chlorammonium zusetzt (Anm. d. Verf.).

4-Oxyphenyl-arsinoxyd, $OH.C_6H_4.AsO$. Zur Darstellung reduziert man die p-Oxyphenylarsinsäure mit schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure, sättigt mit Kochsalz, schüttelt das Produkt mit Aether aus, entsäuert den letzteren mit Alkalikarbonat und verdunstet. Weiße kristallinische Masse, verändert sich nicht bis 240°; gibt bei weiterer Reduktion, z. B. mit Natriumhydrosulfit, Arsenophenol [D.R.P. 213594, C. 09, II, 1097—98]. Die *trypocide Wirkung* erreicht in dieser Substanz ihren *Höhepunkt*: noch eine Lösung von 1:10000000 tötet Trypanosomen in einer Stunde ab [*Ehrlich*, B. 42, 28].

3,5-Dichlor-4-oxy-phenylarsinoxyd, $OH.C_6H_2Cl_2AsO$, entsteht durch Reduktion der Dichlor-oxyphenylarsinsäure; in Wasser wenig, in Alkohol, Natronlauge oder Soda leicht lösliche, kleine Prismen [D.R.P. 251104, C. 12, II, 1414].

4-Methoxyphenyl-arsinoxyd, $CH_3O.C_6H_4.AsO$, farblose, kristallinische Masse, entsteht aus dem entsprechenden Chlorarsin mit Soda oder Natron [*Michaelis, Weitz*, B. 20, 51], analog aus 4-Aethoxyphenyldichlorarsin das

4-Aethoxyphenyl-arsinoxyd, $C_2H_5O.C_6H_4AsO$, Sm. 105° [M., A. 320, 300].

Phenylthioglykolsäure-p-arsinoxyd, $COOH.CH_2.S.C_6H_4AsO$, wurde aus der entsprechenden Arsinsäure durch Reduktion mit Phenylhydrazin in Methylalkohollösung erhalten [D.R.P. 216270, C. 09, II, 2105].

3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd, $OH.C_6H_3(NH_2)AsO$. Diese Substanz ist wichtig, weil sie aus dem *salzsauren Diamino-dioxy-arsenobenzol* (s. d.), dem Heilmittel *Salvarsan* des Handels, durch Oxydation an der Luft, z. B. bei unvorsichtiger Aufbewahrung oder Handhabung, entstehen kann; dadurch wird dann die Toxizität des Salvarsans erhöht, da das Arsinoxyd ca. 20mal giftiger ist als die Arsenoverbindung [vgl. *Ehrlich, Bertheim*, B. 45, 764]. Zur Darstellung des Körpers reduziert man die *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* mit schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure, neutralisiert mit Ammoniak und sättigt mit Kochsalz. Das Produkt enthält wechselnde Mengen anorganischer Salze, läßt sich aber in das reine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche *salzsaure Amino-oxy-phenylarsinoxyd* überführen, von dem die beiden Formen:

$$HCl, NH_2 . C_6H_3(OH)AsO, \tfrac{1}{2}\, C_2H_5OH$$

und

$$HCl, NH_2 . C_6H_3(OH)AsO, 1\, H_2O$$

beobachtet worden sind. Mit Reduktionsmitteln entsteht daraus *Diamino-dioxy-arsenobenzol* bzw. dessen *Chlorhydrat* (*Salvarsan*) [*Ehrlich, Bertheim*, B. 45, 759; D.R.P. 235391, C. 11, II, 172]. Ueber biologische Versuche mit diesem Arsinoxyd vgl. *Ehrlich, Hata*, Chemotherapie der Spirillosen, S. 42, 57, 81. Isomer ist das

4-Amino-3-oxy-phenylarsinoxyd; es ist durch Reduktion der 4-Amino-3-oxy-phenylarsinsäure erhalten worden [*Benda*, B. 44, 3293].

4-Carboxyphenyl-arsinige Säure **benzarsinige Säure** $COOH.C_6H_4As(OH)_2$, entsteht aus dem Benzarsinjodür, $COOH.C_6H_4AsJ_2$, durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure. Feine, farblose Nadeln, gibt mit Salzsäure, im Gegensatz zu anderen Arsinoxyden, selbst in der Hitze kein Chlorarsin. Das Calcium bzw. Silbersalz besitzt anscheinend die Konstitution

$$\left[C_6H_4<^{AsO}_{COO}\right]_2Ca, \quad C_6H_4<^{AsO}_{COO.Ag}.$$

Die freie benzarsinige Säure verliert erst bei 145—160° ein Mol. Wasser und geht in **4-Benzarsinoxyd**, $COOH.C_6H_4AsO$, über [La Coste, A. 208, 14].

4. Primäre Arsinmonosulfide.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese Körper werden durch Behandeln der **Arsinoxyde** oder der **Chlorarsine** mit Schwefelwasserstoff, meist in alkoholischer Lösung, erhalten:

$$C_6H_5AsO + H_2S = C_6H_5AsS + H_2O;$$
$$C_6H_5AsCl_2 + H_2S = C_6H_5AsS + 2\,HCl.$$

Phenylarsinsulfid, C_6H_5AsS, entsteht außer auf die angegebene Weise auch beim Erhitzen von **Arsenobenzol** mit 2 Atomen Schwefel:

$$C_6H_5As : AsC_6H_5 + 2S = 2\,C_6H_5AsS$$

[Michaelis, Schulte, B. 15, 1953]. Aus Benzol umkristallisiert, bildet es feine, weiße Nadeln vom Sm. 152°; bei höherem Erhitzen im Kohlensäurestrom zersetzt es sich, analog dem Phenylarsinoxyd, nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5AsS = \underset{\text{Triphenylarsin}}{(C_6H_5)_3As} + As_2S_3.$$

Mit Quecksilberdiäthyl reagiert es nach der Gleichung:

$$C_6H_5AsS + (C_2H_5)_2Hg = \underset{\text{Phenyl-diäthyl-arsin}}{C_6H_5As(C_2H_5)_2} + HgS.$$

Salzsäure greift das Sulfid nicht an, Salpetersäure oxydiert zu Phenylarsinsäure. In heißer Natronlauge ist Phenylarsinsulfid löslich, in Ammoniak, Ammoniumsulfhydrat und -sulfid löst es sich wenig, leicht dagegen in Ammoniumpolysulfid: hierbei entsteht die höhere Schwefelungsstufe [Schulte, B. 15, 1956].

Die **Homologen** des Phenylarsinsulfids sind sämtlich aus den entsprechenden Arsinoxyden oder Chlorarsinen und Schwefelwasserstoff erhalten worden. — **4-Methylphenyl-arsinsulfid**, $(CH_3).C_6H_4AsS$, weiße, glänzende Kristalle, Sm. 146° [M., A. 320. 306]. — **2,4-Dimethylphenyl-arsinsulfid**, $(CH_3)_2.C_6H_3.AsS$, Sm. 102° [M., A. 320, 329]. — **2,5-Dimethylphenyl-arsinsulfid**, Sm. 158° [M., A. 320, 333]. — **Tertiär-Butylphenyl-arsinsulfid**, $(CH_3)_3C.C_6H_4AsS$, Sm. 205° [M., A. 320, 346]. — **Biphenyl-p-arsinsulfid**, 4-Phenylbenzol-arsinsulfid, $C_6H_5.C_6H_4.AsS$, Sm. 180° [Lettermann, Diss., S. 38, Rostock 1911].

b) Mit *substituiertem* Kohlenwasserstoffrest.

Die substituierten Arylarsinsulfide entstehen zum Teil nach der gleichen Reaktion wie diejenigen mit Kohlenwasserstoffrest, also aus den Arsinoxyden (Chlorarsinen) mit Schwefelwasserstoff. Manche sind auch aus den entsprechenden Arsinsäuren durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten worden; letzterer wirkt hierbei gleichzeitig reduzierend:

$$R.AsO(OH)_2 + 2H_2S = RAsS + S + 3H_2O.$$

Diese „reduzierende Schwefelung" findet ganz besonders in mineralsaurer Lösung statt; das Produkt ist durch geeignete weitere Reinigung (Umfällung, Kristallisation, Extraktion) von mitausgefallenem Schwefel zu befreien.

3-Nitro-4-methylphenyl-arsinsulfid, $NO_2.C_6H_3(CH_3)AsS$. Zur Darstellung leitet man bei 70° Schwefelwasserstoff in eine wäßrige Lösung der Nitrotolylarsinsäure, läßt darauf 12 Stunden stehen und wiederholt das Verfahren mehrfach. Beim Behandeln des Rohniederschlags mit Ammoniak bleibt mitausgefallener Schwefel ungelöst; aus dem Filtrat fällt Salzsäure das Sulfid in gelben Flocken, die aus Benzol-Alkohol umkristallisiert werden können. Der Körper bildet dann gelbe Nadeln, die bei 141—142° schmelzen, bei höherer Temperatur verpuffen; in Alkalien sind sie löslich und werden durch Säuren daraus wieder abgeschieden [Michaelis, A. 320, 317].

3-Aminophenyl-arsinsulfid, $NH_2.C_6H_4AsS$. Die ammoniakalische Lösung der 3-Nitrophenylarsinsäure wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf 12 Stunden erwärmt, das verdunstete Ammoniak durch frisches ersetzt und die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt. Hierauf dampft man zur Trockne und zieht den Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure aus; in Lösung geht Aminophenylarsinsulfid, das durch Fällen mit Ammoniak als weißes Pulver vom Sm. 168° erhalten wird. Versetzt man die verdünnt-salzsaure Lösung mit starker Salzsäure, so fällt ein in der starken Säure schwerlösliches Chlorhydrat aus; versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein Niederschlag des in Wasser unlöslichen Sulfats. Beim Kochen mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt [Michaelis, Loesner, B. 27, 271]. Es muß hervorgehoben werden, daß die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrophenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung auch in anderer Weise verlaufen kann. So erhielt Bertheim unter diesen Bedingungen zwar auch Reduktion der Nitrogruppe; dagegen war der Arsinsäurerest in eine höhere Schwefelungsstufe (mit fünfwertigem Arsen) übergeführt worden [B. 41, 1656, Anm. 3].

4-Aminophenyl-arsinsulfid, $NH_2.C_6H_4AsS$, wurde sowohl durch Behandeln des 4-Aminophenyl-arsinoxyds in methylalkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, als auch durch „reduzierende Schwefelung" der 4-Aminophenyl-arsinsäure in wäßrig salzsaurer Lösung erhalten; im letzteren Falle ist es durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel zu befreien. Gelblichweißes Pulver, sintert von ca. 165° an und schmilzt gegen 180° [D.R.P. 205617, C.09, I, 807].

Sämtlich aus den Arsinoxyden durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff sind dargestellt worden die folgenden

Dialkylamino-aryl-arsinsulfide.

Tabelle 8.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Dimethylamino-phenylarsinsulfid $(CH_3)_2N.C_6H_4AsS$	187°	Michaelis, Rabinerson, A. 270, 148
4-Diäthylamino-phenylarsinsulfid $(C_2H_5)_2N.C_6H_4AsS$	155°	Ebenda, S. 147
4-Dimethylamino-3-bromphenylarsinsulfid $(CH_3)_2N.C_6H_3(Br).AsS$	198°	Mroczkowski, Diss., Rostock 1910, S. 42
4-Dimethylamino-3-methylphenylarsinsulfid $(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3)AsS$	168°	Ebenda, S. [illegible]
4-Dimethylamino-2-methylphenylarsinsulfid $(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3)AsS$	65—67°	M., A. 320, [illegible], Mroczkowski, Diss., S. 58
4-Dimethylamino-2,5-dimethylphenyl-arsinsulfid $(CH_3)_2.N.C_6H_2(CH_3)_2AsS$	162°	Mroczkowski, Diss., S. 63
4-Dimethylamino-naphthylarsinsulfid $(CH_3)_2N.C_{10}H_6.AsS$	148°	Ebenda, S. 65
4-Dimethylamino-3-methoxy-phenyl-arsinsulfid $(CH_3)_2N.C_6H_3(O.CH_3)AsS$	90°	Ebenda, S. 77

Ueber am Arsen geschwefelte Derivate der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure vgl. D.R.P. 258757, Rep. Chem. 1913, 651.

5. Primäre Arsintetrachloride und -oxychloride (-bromide).

Chlor lagert sich sowohl an die Chlorarsine, als auch an die Arsinoxyde an. Im ersteren Fall entstehen Arylarsintetrachloride:

$$C_6H_5AsCl_2 + Cl_2 = C_6H_5AsCl_4,$$

im letzteren Arylarsinoxychloride

$$C_6H_5AsO + Cl_2 = C_6H_5AsOCl_2.$$

Mit Wasser gehen die **Tetrachloride** über die **Oxychloride** in die **Arylarsinsäuren** über:

$$C_6H_5AsCl_4 + H_2O = C_6H_5AsO(Cl_2) + 2\,HCl;$$
$$C_6H_5AsOCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_5AsO(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Phenylarsintetrachlorid, $C_6H_5AsCl_4$. Zur Darstellung sättigt man Phenylchlorarsin, $C_6H_5AsCl_2$, mit Chlor und entfernt den Ueberschuß durch Einleiten von Kohlensäure. Die Masse erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0° sofort zu breiten, gelben Nadeln vom Sm. 45°. Raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Wärmeentwicklung. Beim Erhitzen im offenen Gefäß dissoziiert das Tetrachlorid in **Chlorarsin** und **Chlor**; im Rohr bei 150° zerfällt es glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_5AsCl_4 = C_6H_5Cl + AsCl_3.$$

Ein entsprechendes Chlorobromid, $C_6H_5AsCl_2Br_2$, konnte nicht erhalten werden, indem das Chlorarsin mit 1 Mol. Br nicht reagierte, mit mehr Brom aber unter Abspaltung des Arsenrestes in p-Dibrombenzol überging [**La Coste, Michaelis**, A. 201, 196—200].

Phenylarsinoxychlorid, $C_6H_5AsOCl_2$, bildet sich durch Einwirkung der berechneten Menge Wasser auf das Tetrachlorid; zur Gewinnung eines reinen Produktes ist es jedoch vorteilhafter, Chlor an Phenylarsinoxyd anzulagern. Man erhält das Oxychlorid dann als eine weiße, kristallinische Substanz, die gegen 100° schmilzt, an der Luft schwach raucht und mit Wasser in Phenylarsinsäure übergeht. Im Rohr bei 190° findet folgende Zersetzung statt:

$$C_6H_5AsOCl_2 = C_6H_5Cl + AsOCl$$

[**La Coste, M.**, A. 201, 202].

Ester des Phenylarsinoxychlorids entstehen, wenn man Chlor auf die **Ester** der phenylarsinigen Säure einwirken läßt:

$$C_6H_5As(OR)_2 + Cl_2 = C_6H_5As(OR_2)Cl_2,$$

so der **Dimethylester**, $C_6H_5As(OCH_3)_2Cl_2$, Sm. 90°, farblose Kristallmasse, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, und der **Diäthylester**, $C_6H_5As(OC_2H_5)_2Cl_2$, würfelförmige Kristalle vom Sm. 95° [**M.**, A. 320, 297].

Phenylarsinoxybromid, $C_6H_5AsOBr_2$, läßt sich nicht ganz rein erhalten, da bei der Einwirkung von Brom auf Phenylarsinoxyd stets auch **Brombenzol** entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5AsO + Br_2 = C_6H_5Br + AsOBr$$

[**La Coste, M.**, A. 201, 202].

Nach völlig analogen Reaktionen wie diese Phenylkörper gewinnt man

Die homologen Arsintetra- und -oxyhalogenide.

Tabelle 9.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Methylphenyl-arsintetrachlorid $C_6H_4(CH_3)AsCl_4$	Sirupöse Flüssigkeit	La Coste, M., A. 201, 249
4-Methylphenyl-arsinoxychlorid $C_6H_4(CH_3)AsOCl_2$	—	Ebenda, S. 250

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
3-Methylphenyl-arsintetrachlorid $C_6H_4(CH_3)AsCl_4$	36°	Michaelis, A. [illegible]
4-Methylphenyl-arsintetrachlorid	Bei gewöhnl. Temp. halbflüssig, bei geringer Abkühlung völlig erstarrend	La Coste, M., A. 201, 249
4-Methylphenyl-arsinoxychlorid $C_6H_4(CH_3)AsOCl_2$	ca. 60°	Ebenda, S. [illegible]
4-Methylphenyl-arsinoxybromid $C_6H_4(CH_3)AsOBr_2$	—	Ebenda, S. 254
2,4-Dimethylphenyl-arsintetrachlorid $(CH_3)_2 . C_6H_3 . AsCl_4$	—	M., A. 320, 281
2,4-Dimethylphenyl-arsinoxychlorid $(CH_3)_2 . C_6H_3 . AsOCl_2$	150°	M., A. 320, [illegible]
2,5-Dimethylphenyl-arsinoxychlorid $(CH_3)_2 . C_6H_3AsOCl_2$	178°	Ebenda, S. [illegible]
Biphenyl-p-arsintetrachlorid, 4-Phenylbenzol-arsintetrachlorid $C_6H_5 . C_6H_4AsCl_4$	—	Lettermann, Diss. S. 23, Rostock 1911

3-Nitrophenyl-arsintetrachlorid, $NO_2 . C_6H_4AsCl_4$. Man behandelt Dinitroarsenobenzol (s. d.) in Chloroform mit Chlor:

$$NO_2 . C_6H_4As : AsC_6H_4 . NO_2 + 4 Cl_2 = 2 NO_2 . C_6H_4AsCl_4 .$$

Beim Verdunsten hinterbleibt das Tetrachlorid in langen Nadeln, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anziehen und in Nitrophenylarsinsäure übergehen [M., Loesner, B. 27, [illegible]].

4-Aminophenyl-arsintetrajodid-Jodhydrat, HJ, $NH_2 . C_6H_4AsJ_4$(?), soll durch Erwärmen von 4-Aminophenylarsinsäure mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7), Trocknen der ausgeschiedenen, kristallinischen Masse über Kali und Umkristallisieren aus Eisessig erhalten werden. Orangerote Kristalle vom Sm. 140° [Patta, Gazzetta C. 11, II, 1153; C. 12, I, 1042].

6. Die primären Arsinsäuren.

Die primären Arylarsinsäuren sind wohlcharakterisierte, schön kristallisierende Substanzen. Die Festigkeit, mit der der Arsinsäurerest am Benzolkern haftet, variiert zwar nach der Art der anderen Substituenten, ist aber stets relativ bedeutend; es konnten daher die Arylarsinsäuren, insbesondere durch Ehrlich und seine Mitarbeiter, mannigfaltigen synthetischen Reaktionen unterworfen werden, ohne daß die

Arsingruppe in erheblichem Maße abgespalten oder verändert wurde. Die wichtigste Veränderung bewirken Reduktionsmittel; je nach den Bedingungen erfolgt Reduktion zu den Arsinoxyd- oder den Arsenoverbindungen; mit naszierendem Wasserstoff können Arsine gebildet werden. Ganz allgemein wirkt auch Schwefelwasserstoff auf die Arsinsäuregruppe ein, wobei Arsinsulfide der höheren oder niederen Sulfierungsstufe entstehen.

Den Basen gegenüber zeigen die Arsinsäuren ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten, insofern als die Alkalisalze in Wasser löslich, die Salze mit Schwermetallen nicht löslich sind. Fast alle Arsinsäuren geben mit Magnesiamischung in der Kälte keinen Niederschlag; dagegen erfolgt in der Hitze die Fällung eines (ammoniakfreien) Magnesiumsalzes; ganz analog ist in den meisten Fällen das Verhalten gegen ammoniakalische Calciumchloridlösung. Diese Reaktionen können zur Erkennung von Arsinsäuren sowie zu ihrer Abscheidung und eventuellen Trennung von Arsensäure benutzt werden.

Eine direkte Synthese von Arsinsäuren, die sehr allgemeiner Anwendung fähig ist, besteht in der Einwirkung von arseniger Säure bzw. deren Salzen auf Diazoverbindungen: es wird dabei die Diazogruppe durch den Arsinsäurerest mehr oder minder glatt ersetzt:

$$R.N=N.X + As(OH)_3 = R.AsO(OH)_2 + N_2 + HX$$

[Bart, D.R.P. 250264, C. 12, II, 882] [1]).

a) Primäre Arsinsäuren mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese sind im allgemeinen durch Zersetzung der Arylarsintetrachloride oder -oxychloride mit Wasser erhalten worden:

$$C_6H_5AsCl_4 + 3\,H_2O = C_6H_5AsO(OH)_2 + 4\,HCl;$$
$$C_6H_5AsOCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_5AsO(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Die Isolierung der Tetra- bzw. Oxychloride kann umgangen werden, indem man ihre Bildung und Zersetzung in einer einzigen Reaktion vornimmt: zu diesem Ende behandelt man die Chlorarsine bei Gegenwart von Wasser mit Chlor:

$$C_6H_5AsCl_2 + Cl_2 + 3\,H_2O = C_6H_5AsO_3H_2 + 4\,HCl.$$

Dieser letztere Vorgang kann auch als eine Oxydation aufgefaßt werden, und tatsächlich läßt sich das Chlor durch andere Oxydationsmittel ersetzen, z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd.

[1]) In dem Bartschen D.R.P. 254092 [Rep. Chem. 1912, 651] ist die Einwirkung von Magnesiumarsenit auf mit Magnesiumkarbonat neutralisierte Diazoverbindungen bei Gegenwart von Katalysatoren beschrieben. Der Reaktionsverlauf soll dabei ein anderer sein, doch wird über die Natur der entstehenden organischen Arsenverbindungen nichts Näheres mitgeteilt.

Die hierher gehörigen Arsinsäuren verlieren in der Wärme 1 Mol. Wasser und gehen in ihre **Anhydride** über, die dem Nitrobenzol (bzw. dessen Homologen) analog zusammengesetzt sind:

$$C_6H_5AsO_3H_2 - H_2O = C_6H_5AsO_2.$$

Phenylarsinsäure, $C_6H_5AsO_3H_2$. Zur Darstellung zerlegt man das **Tetrachlorid** oder **Oxychlorid** mit Wasser [**La Coste, Michaelis**, A. 201, 203]. Einfacher ist es, das **Phenylchlorarsin**, $C_6H_5AsCl_2$, mit Wasser zu übergießen und Chlor einzuleiten, bis die Oeltropfen verschwunden sind; aus der Lösung gewinnt man die Säure durch Eindampfen, Umkristallisieren und Trocknen über Natronkalk [**Michaelis, Loesner**, B. 27, 265]. Will man größere Mengen Phenylarsinsäure bereiten, so geht man zweckmäßiger von der **p-Amino-phenylarsinsäure** aus, diazotiert dieselbe und ersetzt die Diazogruppe durch Wasserstoff [**Bertheim**, B. 41, 1855]. Phenylarsinsäure entsteht auch (als Kaliumsalz), wenn man Isodiazobenzolkalium in wäßriger Lösung mit Kaliumarsenit bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt [D.R.P. 250264, C. 12, II, 382].

Die Säure bildet lange Säulen oder kompakte Drusen, die in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich sind und sich auch in Alkohol lösen [1]); sie schmelzen um 158°, nicht ganz scharf bzw. nicht ganz vollständig, weil die Säure beim Erhitzen in ihr (nicht schmelzendes) Anhydrid übergeht. Phenylarsinsäure ist im übrigen recht beständig, z. B. gegen konzentrierte Salpetersäure oder Salzsäuregas [**La Coste, M.**]. Phosphorige Säure reduziert bei 180° zu **Arsenobenzol** [**Michaelis, Schulte**, B. 15, 1954], nascierender Wasserstoff zu **Phenylarsin** [**Palmer, Dehn**, B. 34, 3598]. Zersetzung durch schmelzendes Kali: **La Coste**, A. 208, 9; durch Erhitzen auf 320°: **Dehn**, Am. 40, 117. Phenylarsinsäure wirkt **stark giftig** [**Schulz**, B. 19, 21; Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 11, 147].

Salze der Phenylarsinsäure [**La Coste, M.**, A. 201, 206].

Die stark saure, wäßrige Lösung der Phenylarsinsäure wird durch **ein** Mol. Kali neutralisiert. Das **Kaliumsalz** ist jedoch nicht kristallinisch zu erhalten; das Ammonsalz ist sehr unbeständig. — **Saures Bariumsalz**, $(C_6H_5AsO_3H)_2Ba$. Man löst die Säure in Barytwasser, fällt den Ueberschuß mit CO_2 aus und konzentriert das Filtrat; oder man erhitzt die konzentrierte Lösung der Säure mit Bariumchlorid und Ammoniak. Strahlig gruppierte, kurze Nadeln, leicht löslich in kaltem, weniger in heißem Wasser. — $(C_6H_5AsO_3H)_2Ca$: die konzentrierte, Calciumchlorid enthaltende Lösung der Arsinsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, daß die Reaktion noch schwach sauer bleibt. Feine, perlmutterglänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser. — $C_6H_5AsO_3Ca + 2H_2O$; zu Büscheln vereinigte Nadeln, resultiert durch Ueberschichten einer kalten, verdünnten Mischung aus Calciumchlorid und Arsinsäure mit Ammoniak. — $C_6H_5AsO_3Mg$ entsteht aus der Säure durch **Erhitzen**

---

1) Ueber die Löslichkeit vgl. **Dehn, Mc Grath**, C. 06, I, 1601.

mit Magnesiamischung [Dehn, Am. 33, 137]. — Die Schwermetallsalze der Phenylarsinsäure erhält man als schwer lösliche Niederschläge durch Umsetzung der mit Alkali (Ammoniak) neutralisierten Säure mit Metallsalzen: $C_6H_5AsO_3Zn$ [Bertheim, B. 41, 1856]. — $C_6H_5AsO_3Cu$, blaugrüner Niederschlag, bildet getrocknet ein hellgrünes Pulver. — $C_6H_5AsO_3Pb$, weißer, voluminöser Niederschlag. — $C_6H_5AsO_3Ag_2$, perlmutterglänzende Täfelchen oder weißes, mikrokristallinisches Pulver [Michaelis, A. 320, 293].

Ester der Phenylarsinsäure entstehen durch Erhitzen von phenylarsinsaurem Silber in Äther mit der berechneten Menge Jodalkyl am Rückflußkühler. Sie zerfallen schon durch Wasser leicht in Säure und Alkohol [M., A. 320, 294]. — Dimethylester, $C_6H_5AsO(O.CH_3)_2$, farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 188° unter 95 mm Druck. — Diäthylester, $C_6H_5AsO(O.C_2H_5)_2$, Sd. 168 bis 170° unter 15 mm Druck.

Phenylarsinsäure-anhydrid, $C_6H_5AsO_2$. Bildung aus der Säure durch längeres Trocknen bei 140°. Weißes, amorphes Pulver, zersetzt sich, ohne zu schmelzen; zieht an der Luft kein Wasser an, löst sich jedoch in Wasser zu Phenylarsinsäure [La Coste, M., A. 201, 203].

2-Methylphenylarsinsäure, o-Tolylarsinsäure, $C_6H_4(CH_3)AsO_3H_2$, entsteht aus dem Tetra- oder Oxychlorid durch Zersetzung mit Wasser. Feine verfilzte oder zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 152° zu erweichen beginnen, bei 159—160° klar geschmolzen sind [La Coste, M., A. 201, 255]. Salze [ebenda, S. 257—259]: $(C_7H_7AsO_3H)_2Ba$, kristallinische Krusten. — $C_7H_7AsO_3Ca$, kristallinischer Niederschlag. — $C_7H_7AsO_3Ag_2$, amorphe, weiße Fällung.

2-Methylphenylarsinsäure-anhydrid, $C_6H_4(CH_3)AsO_2$. Bei 105—110° erleidet die o-Tolylarsinsäure keinen wesentlichen Gewichtsverlust (Unterschied von der *p*-Säure). Durch längeres Erhitzen auf den Schmelzpunkt geht sie jedoch ins Anhydrid über, das als weiße, seidenglänzende, kristallinische, bei weiterem Erhitzen nicht mehr schmelzende Masse erhalten wird [La Coste, M., A. 201, 256].

3-Methylphenylarsinsäure, m-Tolylarsinsäure. Darstellung aus dem Tetrachlorid und Wasser. Zu Büscheln gruppierte Nadeln, die bei 150° schmelzen. Die Substanz schmilzt auch beim Erhitzen mit Wasser, bevor sie sich löst [M., A. 320, 328].

$C_7H_7AsO_3H(NH_4)$, kristallinische Krusten. — $C_7H_7AsO_3Ca$, Blättchen. — $C_7H_7AsO_3Ag_2$, weißer Niederschlag. — $C_7H_7AsO_3Cu$, hellblaue Fällung. — Das Phenylhydrazinsalz, $C_7H_7AsO_3H_2.H_3N_2C_6H_5$, scheidet sich bei Zusatz von Phenylhydrazin zur wäßrigen Lösung der Säure aus und kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen.

3-Methylphenylarsinsäureanhydrid entsteht aus der Säure in reinem Zustand erst bei 220—230° [M., A. 320, 328].

4-Methylphenylarsinsäure, p-Tolylarsinsäure, wird durch Zerlegung des Tetra- oder Oxychlorids mit Wasser erhalten [La-Coste, M., A. 201, 250]. Zweckmäßiger schmilzt man p-Tolylchlorarsin unter Wasser und leitet so lange Chlor ein, bis das Oel verschwunden ist; auch durch Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure läßt sich das Chlorarsin zur Arsinsäure oxydieren [M., A. 320, 303][1]. Diese kristallisiert aus Wasser in langen, dünnen Nadeln, die beim Erhitzen weder erweichen noch schmelzen; gegen 300° beginnt die Zersetzung. Bei 95° werden die Nadeln matt und gehen nach kurzem Erhitzen auf 105—110° völlig in das Anhydrid über [vgl. das differente Verhalten der beiden isomeren Säuren]. — $C_7H_7AsO_3HK$: nicht

[1]) Darstellung der p-Tolylarsinsäure aus diazotiertem p-Toluidin und Natriumarsenit: D.R.P. 250264, C. 12, II, 898.

kristallinisch, zerfließlich. — $[C_7H_7AsO_3H]_2Ba$: feine Nadeln. — $[C_7H_7AsO_3H]_2Ca$: perlmutterglänzende Blättchen. — $C_7H_7AsO_3Cu$: blaugrüner Niederschlag. — $C_7H_7AsO_3Pb$: weiße Fällung. — $C_7H_7AsO_3Ag_2$: weißer Niederschlag, der beim Kochen mit verdünntem Alkohol kristallinisch wird [La Coste, Michaelis, A. 201, 258—261].

Benzylarsinsäure; $C_6H_5.CH_2.AsO_3H_2$, schließt sich den Arsinsäuren der Fettreihe (s. d.) an und wird dementsprechend nach der „Meyerschen Reaktion" erhalten:

$$C_6H_5CH_2Cl + Na_3AsO_3 = C_6H_5CH_2AsO_3Na_2 + NaCl.$$

Die Säure bildet lange, glänzende Nadeln vom Sm. 167°. Sie unterscheidet sich von den anderen Arsinsäuren durch größere Zersetzlichkeit; so entsteht bei Einwirkung von konzentrierter Salzsäure Benzylchlorid und arsenige Säure [Dehn, Mc Grath, C. 06, I, 1601].

Weitere homologe Arylarsinsäuren.

Tabelle 10.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
2,4-Dimethylphenyl-[m-Xylyl]-arsinsäure $C_6H_3(CH_3)_2AsO_3H_2$	210°	Aus dem Tetrachlorid mit Wasser; aus dem Chlorarsin durch Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig. Durch Oxydation des Chlorarsins oder Arsinoxyds an feuchter Luft	M., A. 320, 333
2,5-Dimethylphenyl-[p-Xylyl]-arsinsäure $C_6H_3(CH_3)_2AsO_3H_2$	235°	Das Chlorarsin wird bei Gegenwart von Wasser in der Wärme mit Chlor behandelt	Ebenda, S. 336
2,4,5-Trimethylphenyl-[Pseudocumyl]-arsinsäure $C_6H_2(CH_3)_3AsO_3H_2$	234°	Das Chlorarsin wird mit Wasser und Chlor behandelt	Ebenda, S. 340
4-Isopropylphenyl-[p-Cumyl]-arsinsäure $C_6H_4(C_3H_7)AsO_3H_2$	153°	Analog	Ebenda, S. 340
Tert. Butylphenyl-arsinsäure $C_6H_4(C_4H_9)AsO_3H_2$	193°	Das Chlorarsin wird in Eisessiglösung mit H_2O_2 oxydiert	Ebenda, S. 342
1-Naphthyl(α-Naphthyl)-arsinsäure $C_{10}H_7AsO_3H_2$	197°	Aus dem Tetrachlorid und Wasser	Kelbe, B. 11, 1503
2-Naphthyl(β-Naphthyl)-arsinsäure $C_{10}H_7AsO_3H_2$	155°	Analog	M., A. 320, 344
Biphenyl-p-arsinsäure, 4-Phenylbenzol-arsinsäure $C_6H_5.C_6H_4AsO_3H_2$	275°	Das (rohe) Chlorarsin wird in Eisessig mit H_2O_2 oxydiert	Lettermann, Diss., S. 30, Rostock 1911

Benzol-1,4-diarsinsäure, p-Phenylen-diarsinsäure, $C_6H_4(AsO_3H_2)_2$. Wie aus diazotierten Arylaminen durch Einwirkung von arseniger Säure Arylarsinsäuren entstehen, so bilden sich aus diazotierten Aminoarylarsinsäuren mit arseniger Säure Aryldiarsinsäuren. Dementsprechend wird die Benzol-p-diarsinsäure durch Diazotieren von 4-Aminophenylarsinsäure und Behandeln mit Natriumarsenit (unter Zusatz von Natronlauge) erhalten. Kristalle, in kaltem Wasser wenig löslich [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

b) Primäre Arsinsäuren mit *substituiertem* Kohlenwasserstoffrest.

Die Gruppe der substituierten primären Arylarsinverbindungen, die bis etwa zum Jahre 1906 nur wenige Vertreter zählte, hat sich seitdem außerordentlich erweitert. Den Anstoß dazu gab die systematische, chemotherapeutische Bearbeitung des Arsengebietes durch Ehrlich, der zum Zwecke der biologischen Erprobung von seinen Mitarbeitern immer neue Verbindungen herstellen ließ. Ermöglicht wurden die zahlreichen Synthesen aber erst, nachdem Ehrlich und Bertheim in den beim Erhitzen primärer Amine mit Arsensäure entstehenden Substanzen die reaktionsfähigen Amino-aryl-arsinsäuren (s. d.) erkannt hatten. Von hier aus führte der Weg zu zahlreichen substituierten Arsinsäuren. Aber Ehrlich erkannte im Verlaufe seiner Untersuchungen, daß die Verbindungen mit dreiwertigem Arsen im Heilversuch denjenigen mit fünfwertigem bei weitem überlegen sind. Daraufhin wurden dann die erhaltenen neuen Arsinsäuren, zum großen Teil mit Hilfe neugeschaffener Methoden, in die entsprechenden substituierten Arsine, Chlorarsine, Arsinoxyde, geschwefelte Produkte, und namentlich in die Arsenoverbindungen übergeführt, welch letztere zu ganz besonderer biologisch-therapeutischer Bedeutung gelangten. Der Hauptwert der substituierten Arsinsäuren liegt also darin, daß sie das Ausgangsmaterial darstellen für die Synthese anderer, therapeutisch wirksamer Substanzen. Doch haben auch gewisse Arsinsäuren als solche, bzw. in Form ihrer Salze, Eingang in die Medizin gefunden.

α) Halogenierte Arylarsinsäuren.

4-Chlorphenylarsinsäure, $Cl.C_6H_4.AsO_3H_2$. p-Aminophenylarsinsäure wird in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazogruppe nach Gattermann mittels Kupferpulver durch Chlor ersetzt. Man isoliert das Produkt als Kupfersalz (blaugrüner, wasserunlöslicher Niederschlag). Durch Umkochen desselben mit Baryt, Ausfällung des überschüssigen Bariumhydroxyds mit Kohlensäure, Filtrieren und Konzentrieren erhält man das in weißen Blättchen kristallisierende saure Bariumsalz,

$[Cl.C_6H_4AsO_3H]_2Ba$ [Bertheim, B. 41, 1856 und D.R.P. 205449, C. 09, I, 600].

4-Bromphenylarsinsäure, $Br.C_6H_4.AsO_3H_2$. Darstellung durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotiertes p-Bromanilin. Weiße Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Methyl- und Aethylalkohol [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

4-Jodphenylarsinsäure, $J.C_6H_4.AsO_3H_2$, entsteht durch Diazotieren der p-Aminophenylarsinsäure und Ersatz der Diazogruppe durch J mittels Jodwasserstoff; nebenbei entsteht infolge der reduzierenden Wirkung des Jodwasserstoffs 4-Jodphenyl-dijodarsin, $J.C_6H_4AsJ_2$. Die Säure bildet feine, rötlichweiße Nadeln, die sich in Alkalien sowie in heißem Alkohol leicht lösen [Mameli, Patta, C. 09, I, 1901; 09, II, 1856]. Ueber Toxizität und pharmakologische Wirkung der Säure sowie ihres Natrium-, Quecksilber- und Silbersalzes vgl. Uhlenhut, Manteufel, C. 09, I, 782; Blumenthal, Jacoby, C. 09, I, 1177; Blumenthal, C. 10, II, 1818; Mameli, Patta, C. 11, II, 698.

4-Chlor-3-methylphenyl-arsinsäure, $Cl.C_6H_3(CH_3)AsO_3H_2$, Nadeln vom Sm. 180°, wird aus 4-Amino-3-methylphenyl-arsinsäure durch Behandeln der Diazoverbindung mit Kupferchlorür erhalten [D.R.P. 245536, C. 12, I, 1522].

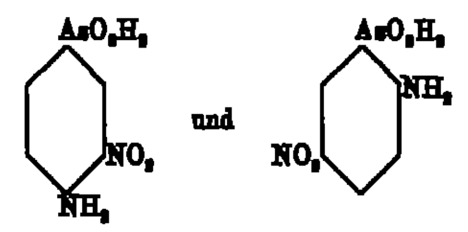
? Chlor-2,4-dimethylphenylarsinsäure, $Cl.C_6H_2(CH_3)_2AsO_3H_2$. Behandelt man Dimethylphenylchlorarsin, $C_6H_3(CH_3)_2AsCl_2$, bei Gegenwart von Wasser mit Chlor, so findet gleichzeitig Oxydation zur Arsinsäure und Chlorierung statt; beim Erkalten kristallisiert die gechlorte Säure in feinen Nadeln vom Sm. 165°. Der Vorgang ist bemerkenswert, weil Phenyl- oder Tolylarsinsäure unter gleichen Umständen nicht chloriert werden [Michaelis, A. 320, 294].

?? Dichlor-2,4-dimethylphenyl-arsinsäure, $Cl_2:C_6H(CH_3)_2AsO_3H_2$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Essigätherlösung von Dimethylphenylchlorarsin. Schmilzt bei 123° [M., A. 320, 294].

β) Nitro- und Nitro-halogen-substituierte Arylarsinsäuren.

2-Nitrophenylarsinsäure, $NO_2.C_6H_4.AsO_3H_2$. Darstellung durch Erhitzen von o-Nitroisodiazobenzolnatrium mit Natriumarsenit in wäßriger Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Man säuert an, dampft ein und extrahiert das Produkt mit Alkohol. Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei höherer Temperatur verpufft die Säure, ohne vorher zu schmelzen [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

3-Nitrophenylarsinsäure, $NO_2.C_6H_4.AsO_3H_2$, wurde von Michaelis durch Kochen von Phenylarsinsäure mit 100%iger Salpetersäure und Eingießen in Wasser [Michaelis, Loesner, B. 27, 265], sowie durch Nitrieren der Phenylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure [A. 320, 294] erhalten. Die Stellung der Nitrogruppe zum Arsinsäurerest ermittelten später Bertheim und Benda, indem sie aus den ihrer Konstitution nach festgelegten Nitro-amino-phenylarsinsäuren



durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe gegen Wasserstoff *meta*-**Nitrophenylarsinsäure** darstellten und diese mit der **Michaelis**schen Säure identifizierten [B. 44, 3297].

Die Säure bildet dünne Blättchen des rhombischen Systems, die sich in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig lösen und sich oberhalb 230° zersetzen. Die **Alkalisalze** lassen sich nicht kristallisiert erhalten.

Das **Calciumsalz**, $NO_2.C_6H_4AsO_3Ca + H_2O$, feine glänzende Blättchen, entsteht durch Kochen der Säure in wäßriger Lösung mit Calciumkarbonat. — **Saures Bariumsalz**, $[NO_2.C_6H_4AsO_3H]_2Ba$, kristallinische Krusten, durch Lösen der Säure in Barytwasser, Entfernung des Bariumüberschusses mit Kohlensäure und Konzentrieren des Filtrats. — $NO_2.C_6H_4AsO_3Cu + H_2O$, kristallinischer Niederschlag, entsteht durch Erhitzen der Säure mit Kupfersulfat in wäßriger Lösung. — $NO_2.C_6H_4AsO_3Ag_2$, weißes, amorphes Pulver, wird aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt [B. 27, 267—268].

Eine **isomere Nitrophenylarsinsäure** soll nach **Michaelis** [A. 320, 294] in geringer Menge neben der Metasäure entstehen, wenn Phenylarsinsäure (1 Teil) mit konzentrierter Salpetersäure (5 Teile) und konzentrierter Schwefelsäure (10 Teile) im Rohr auf 155—165° während 3 Stunden erhitzt wird. Diese Nitrosäure soll in reinem Wasser nicht löslich sein.

3-Nitro-4-chlorphenylarsinsäure, $NO_2.C_6H_3(Cl).AsO_3H_2$, wird aus 4-Chlorphenylarsinsäure durch Nitrieren erhalten und bildet weiße Blättchen, die sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzen. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht, und es entsteht die technisch wichtige **3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure** (s. d.) [D.R.P. 245536, C. 12, I, 1529].

3-Nitro-4-Methylphenyl-arsinsäure, **Nitrotolylarsinsäure**, $NO_2.C_6H_3(CH_3)AsO_3H_2$. Zur Darstellung nitriert man p-Tolylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure. Das Produkt bildet schöne, seideglänzende Nadeln oder kleine Schüppchen, die noch nicht bei 300° schmelzen [**Michaelis**, A. 320, 321].

Die **Salze** werden im allgemeinen nach den gleichen Methoden erhalten wie diejenigen der Nitrophenylarsinsäure. Beschrieben sind: $NO_2.C_7H_6AsO_3Ca + H_2O$, $[NO_2.C_7H_6AsO_3H]_2Ba$, $NO_2.C_7H_6AsO_3Cu + H_2O$, $NO_2.C_7H_6AsO_3Co$, $NO_2.C_7H_6AsO_3Ag_2$ [M., A. 320, 323].

3-Nitro-4-chlor-5-methylphenyl-arsinsäure, $NO_2.C_6H_2(Cl)(CH_3).AsO_3H_2$, resultiert durch Nitrieren der 4-Chlor-m-tolylarsinsäure. Gelbliche Nadeln vom Sm. 310°. Tauscht beim Er-

wärmen mit Alkalilauge Chlor gegen Hydroxyl aus unter Bildung von Nitro-kresolarsinsäure [D.R.P. 245536, C. 12, I, 1522].

?-Nitro-2,4-dimethylphenyl-arsinsäure,

$NO_2 . C_6H_2(CH_3)_2AsO_3H_2$.

Man löst 2,4-Dimethylphenylarsinsäure in kalter, rauchender Salpetersäure, gießt in Wasser und verdampft auf dem Wasserbad. Weiße, kurze Nadeln, die bei 207° schmelzen, über 306° sich unter Verpuffung zersetzen [Michaelis, A. 320, 334].

?-Nitro-2,5-dimethlphenyl-arsinsäure,

$NO_2 . C_6H_2(CH_3)_2 . AsO_3H_2$.

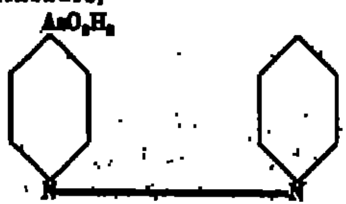
2,5-Dimethylphenylarsinsäure wird in einem starken Ueberschuß kalter, 100%iger Salpetersäure aufgelöst, darauf wird mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad eingedampft. Lange, gelblichweiße Nadeln vom Sm. 205° [Michaelis, A. 320, 339].

4-Nitrophenylarsinsäure, $NO_2 . C_6H_4 . AsO_3H_2$. Darstellung durch Einwirkung von arseniger Säure oder Natriumarsenit auf diazotiertes p-Nitranilin. Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkristallisiert; es ist in Alkohol leicht löslich [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

γ) Nitroso-, Azo- und Azoxybenzol-arsinsäuren.

4-Nitroso-phenylarsinsäure, $NO . C_6H_4AsO_3H_2$, entsteht, wenn man eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von 4-aminophenylarsinsaurem Natrium mit neutraler Sulfomonopersäurelösung oxydiert. Beim Ansäuern scheidet sich die Nitrososäure in feinen, schwach gelben Nädelchen ab, die sich in heißem Wasser leicht, schwerer in kaltem mit intensiv dunkelgrüner Farbe lösen; bei 180° färben sie sich braun, später schwarz, bei noch höherer Temperatur tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Bei gelinder Reduktion entsteht 4-Amino-phenylarsinoxyd, mit energischeren Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfit, 4,4'-Diamino-arsenobenzol. Der Körper zeigt alle typischen Reaktionen der Nitrosogruppe; insbesondere läßt er sich mit primären Aminen zu Azoverbindungen und mit Hydroxylamin zum Antidiazotat, $H_2O_3As . C_6H_4 . N = N . OK$, kuppeln, welch letzteres mit Komponenten glatt zu Azofarbstoffen zusammentritt [Karrer, B. 45, 2065; 2359. P. Anm. K. 50825, Kl. 12].

Azobenzol-p-arsinsäure,



Darstellung durch Kondensation von 4-Nitrosophenylarsinsäure mit Anilin in Eisessig und Fällen mit Aether. Braunes, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkalien, Alkalikarbonaten und Ammoniak, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren [Karrer, B. 45, 2362].

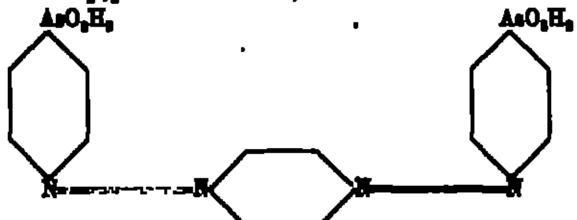
Azobenzol-p,p'-diarsinsäure

AsO_3H_2 AsO_3H_2

N——N

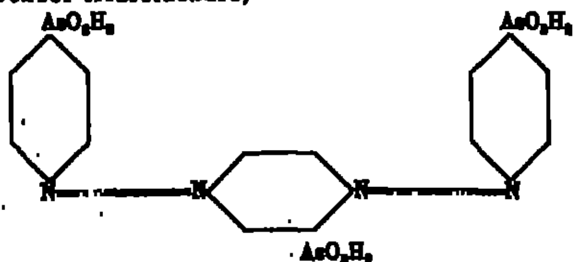
Entsteht entsprechend der vorbeschriebenen Verbindung, wenn man 4-Nitrosophenylarsinsäure mit 4-Aminophenylarsinsäure kondensiert. Dunkelbraunes Pulver, leicht löslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnten Mineralsäuren, löslich in konzentrierten Mineralsäuren (mit purpurroter Farbe) [loc. cit.].

Disazobenzol-p,p'-diarsinsäure,



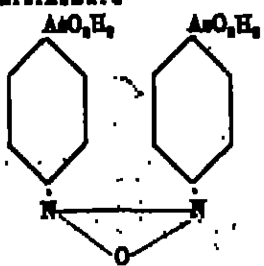
Aus 4-Nitrosophenyl-arsinsäure und p-Phenylendiamin. Schwarzes Pulver mit metallischem Oberflächenglanz. In Alkali mit rotbrauner, in konzentrierten Säuren mit roter Farbe löslich.

Disazobenzol-triarsinsäure,



Aus 4-Nitroso-phenylarsinsäure und p-Phenylendiaminarsinsäure. Schwarzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflächenschimmer, in Alkali mit dunkelbrauner, in konzentrierter Säure mit purpurroter Farbe löslich [loc. cit. S. 2365].

Azoxybenzol-p,p'-diarsinsäure

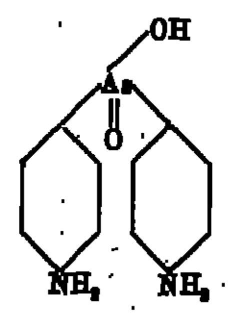


wurde von Reitzenstein erhalten durch Oxydation von 4-Aminophenylarsinsäure mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Die Säure wurde als Bariumsalz isoliert, aus welchem noch das Dinatriumsalz, ein bräunliches Pulver, dargestellt wurde [J. pr. (2) 68, 267].

δ) Amino-aryl-arsinsäuren.

Die meisten Amino-arylarsinsäuren erhält man durch direkte Synthese, indem man primäre Amine mit Arsensäure verschmilzt. Bereits im Jahre 1863 hatte Béchamps [C. r. 56, I, 1172] beim Erhitzen von arsensaurem Anilin eine kristallisierte Substanz erhalten, die er jedoch für Orthoarsensäureanilid, $C_6H_5NH.AsO(OH)_2$, ansprach. Den wahren Reaktionsverlauf erkannten Ehrlich und Bertheim [B. 40, 3292]; sie zeigten, daß das Béchampsche Produkt den Arsensäurerest sowie eine primäre Aminogruppe an den Benzolkern gebunden enthält, also eine Aminophenylarsinsäure, $H_2N.C_6H_4.AsO_3H_2$, ist[1]). Den Prozeß, der zu ihrer Bildung führt, stellten sie in Parallele mit der Entstehung der Sulfanilsäure beim Erhitzen von schwefelsaurem Anilin, bezeichneten ihn daher auch als „Arsenierung", die Reaktionsprodukte als „Arsanilsäuren". Die Reaktion ist dann in der Folgezeit, insbesondere von Benda, eingehend untersucht worden.

Meist ist es vorteilhaft, zur Arsenierung einen Ueberschuß an Amin anzuwenden; die Reaktion vollzieht sich im allgemeinen bei 170 bis 200°. Zur Aufarbeitung der Schmelze gießt man in Wasser, macht alkalisch und entfernt unverändertes Amin. Nötigenfalls wird jetzt zunächst durch Barythydrat Arsensäure und gebildete arsenige Säure niedergeschlagen, dann durch passenden Zusatz von Salzsäure die rohe Arsinsäure gefällt [vgl. Benda, Kahn, B. 41, 1674; Benda, B. 42, 3621]. Diese ist häufig durch eine sekundäre Arsinsäure verunreinigt, die nebenher dadurch entsteht, daß 1 Mol Orthoarsensäure mit 2 Mol Amin reagiert [vgl. Benda, B. 41, 2376 ff.]. Beispielsweise im Falle des Anilins hat dieses Nebenprodukt die Konstitution



[1]) Vgl. unter „4-Aminophenylarsinsäure" und „4-aminophenylarsinsaures Natrium".

einer **Diamino-diphenylarsinsäure**. Zur **Reinigung** löst man die rohe Arsinsäure in so viel starker Natronlauge, daß die Flüssigkeit gerade schwach alkalisch auf Lackmus reagiert; aus dieser Lösung fällt Alkohol im wesentlichen nur das Natriumsalz der **primären** Aminoarsinsäure, während die Verunreinigungen, insbesondere die sekundären Verbindungen, in der Mutterlauge bleiben.

Bei der Arsenierung des Anilins tritt der Arsensäurerest in die *para*-Stellung zum Stickstoff. Es folgt dies aus der Tatsache, daß die gebildete Amino-phenylarsinsäure beim Erwärmen mit Jodkalium und wäßriger Schwefelsäure glatt in *para*-Jodanilin übergeht [**Ehrlich, Bertheim**, B. 40, 3294; 3297]. **Mit Hilfe derselben Reaktion ist festgestellt worden, daß auch im Falle der Anilinhomologen (und substituierten Aniline) der Arsensäurerest stets die *para*-Stellung zum Stickstoff** aufsucht, sofern diese frei ist. Ist die *para*-Stellung besetzt, so erfolgt entweder überhaupt keine Arsenierung, oder der Arsensäurerest tritt in die *ortho*-Stellung, es werden *ortho*-Arsanilsäuren gebildet, meist allerdings mit schlechter Ausbeute [**Benda**, B. 43, 3619 und 44, 3294].

Auf die außerordentliche **Reaktionsfähigkeit** der Amino-arylarsinsäuren, die die Grundlage für zahlreiche Synthesen bildet, ist oben schon hingewiesen worden. Besonders hervorgehoben sei hier die **Diazotierbarkeit**; der Diazotierungsprozeß verläuft vielfach so glatt, daß der Nitritverbrauch zur quantitativen Bestimmung der Arsinsäure dienen kann [**Benda**]. Die **Diazo-arylarsinsäuren** zeigen einerseits die typischen Diazospaltungen, andererseits kuppeln sie mit Azofarbstoffkomponenten zu Farbstoffen, die — selbst bei Verwendung **basischer** Komponenten — infolge Anwesenheit des Arsensäurerestes **alkalilöslich** sind.

Ortho-Amino-aryl-arsinsäuren, *ortho*-Arsanilsäuren.

2-Aminophenyl-arsinsäure, o-Arsanilsäure, $NH_2.C_6H_4AsO_3H_2$, wurde von **Benda** [B. 44, 3304—3308] auf kompliziertem Wege erhalten. Er ging aus von der **2-Amino-5-nitrophenyl-arsinsäure** (s. d.)

AsO_3H_2 (1), NH_2 (2), NO_2 (5) — Benzolring

Die Aminogruppe wurde durch den Oxalsäurerest geschützt, hierauf die paraständige Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, letztere diazotiert und durch Wasserstoff ersetzt:

AsO_3H_2 AsO_3H_2

NH—CO—CO—NH Reduktion →

NO_2 NO_2

Oxalylderivat der 2-Amino-5-nitro-phenylarsinsäure

AsO_3H_2 AsO_3H_2

→ NH—CO—CO—NH

NH_2 NH_2

Diazotierung, Ersatz der Diazogruppe durch H

↓

AsO_3H_2 AsO_3H_2

NH—CO—CO—NH

Oxalylderivat der o-Arsanilsäure

Man gelangte so also zum Oxalylderivat der o-Arsanilsäure, das dann durch Verseifung die o-Amino-phenylarsinsäure selbst lieferte. Sie bildet Nadeln vom Sm. 153°, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich in Wasser lösen; spielend löslich sind sie in Alkalien und in Säuren, sowie in Methyl- und Aethylalkohol, leicht in Eisessig, nur spurenweise in Aether. Beim Erwärmen mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure geht die Säure sehr leicht unter Abspaltung des Arsenrestes in o-Jodanilin über, woraus die Konstitution folgt. Von den beiden Isomeren unterscheidet sich die *ortho*-Verbindung außer durch ihre weit größere Löslichkeit in Wasser und den niedrigeren Schmelzpunkt auch durch ihre höhere Toxizität und durch ihre geringere Beständigkeit: so erfolgt die Umwandlung in o-Jodanilin schon bei niedrigerer Temperatur als bei der *para*-Verbindung, so tritt schon beim Erhitzen wäßriger Lösungen der *ortho*-Säure, wenn dieselbe nicht völlig rein ist, Geruch nach Anilin auf. Im übrigen aber ist die o-Arsanilsäure ihren Isomeren recht ähnlich, so läßt sie sich namentlich scharf mit Nitrit titrieren. Die Diazoverbindung kuppelt mit β-Naphtol in sodaalkalischer Lösung zu einem orangen Farbstoff; betupft man diesen auf Filtrierpapier mit einem Tropfen n/1-Natronlauge, so wird er gelber oder, bei größerer Konzentration, kaum sichtbar verändert, während die entsprechenden Farbstoffe aus *meta*-

und *para*-Säure unter gleichen Bedingungen nach **schmutzigrot** bis **violettrot** umschlagen.

Von **Salzen** der *ortho*-Reihe hat **Benda** [loc. cit.] das **Bariumsalz** erhalten durch Fällen einer auf Lackmus neutralen Lösung der Säure in Barythydrat mit Alkohol; atlasglänzender kristallinischer Niederschlag. Durch Fällen einer neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat resultiert das **Silbersalz** als weißer, käsig-amorpher Niederschlag, der sich alsbald in glänzende Nädelchen verwandelt.

5-Chlor-2-aminophenyl-arsinsäure, $NH_2.C_6H_3(Cl)AsO_3H_2$, wurde durch **Arsenierung** von p-Chloranilin erhalten. Nadeln, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr leicht in Methylalkohol. Sm. 207°, bei **raschem** Erhitzen [**Benda**, B. 42, 3622].

5-Nitro-2-aminophenylarsinsäure, p-Nitranilinarsinsäure:

AsO_3H_2

NH_2

NO_2

Diese Säure wird durch Arsenieren von p-Nitroanilin dargestellt [200 g Arsensäure, 700 g p-Nitranilin, Temp. 210°]. Da die *para*-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, tritt der Arsensäurerest in die *ortho*-Stellung. Während aber sonst in solchen Fällen die Arsenierung schwer, d. h. mit schlechter Ausbeute, erfolgt, wird das p-Nitranilin verhältnismäßig leicht arseniert. Das Produkt bildet schöne, orangegelbe, glänzende Prismen, die bei 235—236° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in heißem, sowie in Alkalien, Alkohol, besonders aber in Methylalkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure wird **Jod-p-nitranilin**

J

NH_2

NO_2

vom Sm. 105° erhalten, woraus die Konstitution folgt. Die p-Nitranilinarsinsäure ist, wie oben ausgeführt, Ausgangsmaterial für die Bereitung der **o-Arsanilsäure**. Durch Reduktion läßt sie sich in **p-Phenylendiaminarsinsäure** (s. d.), durch Erwärmen mit Alkalilauge unter Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl in **5-Nitro-2-oxy-phenylarsinsäure** (s. d.) überführen. Endlich liefert ihre mineralsaure Lösung mit Natriumnitrit glatt die leicht lösliche, kaum gefärbte **Diazoverbindung** [**Benda**, B. 44, 3293—3295; D.R.P. 243693, C. 12, I, 762];

aus dieser resultiert durch Ersatz der Diazogruppe gegen Wasserstoff m-Nitrophenylarsinsäure.

2-Amino-5-methylphenylarsinsäure, $NH_2 . C_6H_3(CH_3)AsO_3H_2$, verfilzte Nädelchen vom Sm. 176°, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, spielend in Methylalkohol, entsteht durch Arsenieren von p-Toluidin [240 g p-Toluidin, 60 g Arsensäure, Temp. 195 bis 200°] [Benda, B. 42, 3621].

2-Amino-3,5-dimethylphenylarsinsäure

AsO_3H_2
NH_2
CH_3 CH_3

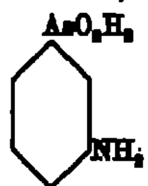
Darstellung durch Arsenierung von m-Xylidin. Mikrokristallinisches Pulver vom Sm. 199—200°. Geht durch Erhitzen mit Jodkalium und wäßriger Schwefelsäure in das Jodxylidin

J
NH_2
CH_3 CH_3

vom Sm. 64—65° über, woraus die Konstitution folgt [loc. cit. S. 3622].

Meta-Amino-aryl-arsinsäuren.

3-Amino-phenylarsinsäure, Metarsanilsäure



Michaelis war es nicht geglückt, die durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenylarsinsäure (s. d.) zur Aminosäure zu reduzieren [B. 27, 263; A. 320, 294; B. 41, 1516]. Die Schwierigkeit besteht darin, daß Reduktionsmittel im allgemeinen nicht nur die Nitro-, sondern auch die Arsensäuregruppe angreifen; so reduziert z. B. Schwefelwasserstoff die Nitrogruppe zur Aminogruppe, aber unter gleichzeitiger Schwefelung des Arsensäurerestes. Bertheim gelang es nun, diese Nebenwirkung durch eine geeignete Entschwefelung nachträglich wieder aufzuheben und so aus der Nitrosäure die entsprechende Amino-

säure zu erhalten. Dies erreichte er dann noch auf einem zweiten Wege, indem sich nämlich im Natriumamalgam ein Reduktionsmittel fand, welches die Nitrogruppe in die Aminogruppe verwandelte, ohne den Arsensäurerest zu verändern. Diese Methode ist später auch auf andere Nitroarsinsäuren übertragen worden.

Die Konstitution der so erhaltenen Aminosäure war anfangs zweifelhaft, da einerseits damals nur die *para*-Aminophenylarsinsäure bekannt war, so daß das neue, mit dieser nicht identische Produkt die *ortho*- oder *meta*-Verbindung sein konnte, andererseits die Konstitution der Nitrophenylarsinsäure auch nicht feststand, wenn auch Ehrlich und Bertheim die *meta*-Stellung für wahrscheinlich hielten [B. 40, 3295]. Die Frage wurde endgültig beantwortet durch Bertheim und Benda [B. 44, 3297 ff.]; sie stellten aus den ihrer Konstitution nach festgelegten Nitro-amino-phenylarsinsäuren

AsO_3H_2, NO_2, NH_2 und AsO_3H_2, NH_2, NO_2

durch Ersatz von NH_2 gegen H unzweifelhafte *meta*-Nitrophenylarsinsäure, und aus dieser *meta*-Aminophenylarsinsäure her und identifizierten diese mit der aus Michaelisscher Nitrophenylarsinsäure erhaltenen Aminophenyl-arsinsäure. Damit war die letztere als *meta*-Verbindung erkannt.

Zur Darstellung der Metarsanilsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt man die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure wiederholt mit dem Gas und dampft schließlich zur Trockne. Der Rückstand wird mit wäßriger Salzsäure ausgezogen, der Auszug mit Natronlauge übersättigt und nun in der Hitze mit Kupfersalz behandelt, wobei sich folgende Reaktionen abspielen ($R = NH_2.C_6H_4$):

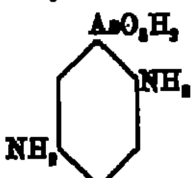
$$RAsS_2 + 2\,Cu(OH)_2 = RAsO(OH)_2 + 2\,CuS + H_2O;$$
$$RAsS + 2\,Cu(OH)_2 = RAsO(OH)_2 + Cu_2S + H_2O.$$

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird neutralisiert und mit Zinkacetat versetzt; es fällt metarsanilsaures Zink aus, das man nach dem Absaugen und Auswaschen mit Soda in der Hitze zerlegt. Die alkalische, vom Zinkkarbonat befreite Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisiert und mit Eisessig stark sauer gemacht; die Metarsanilsäure scheidet sich dann als meist etwas gefärbtes Kristallpulver ab [D.R.P. 206344, C. 09, I, 963; Bertheim, B. 41, 1656].

Will man die Nitrophenyl-arsinsäure mit Natriumamalgam reduzieren, so löst man in reichlich Methylalkohol und digeriert auf dem

Wasserbad mit überschüssigem 4%igem Amalgam, bis dasselbe völlig verbraucht ist. Nun verjagt man den Alkohol, nimmt mit Wasser auf und übersättigt nach dem Abtrennen des Quecksilbers mit starker Salzsäure. Nach 12stündigem Stehen hat sich Kochsalz und eine geringe Menge Nebenprodukt[1]) abgeschieden, von dem man abfiltriert. Das Filtrat wird mit konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt, bis die Reaktion auf Kongo eben verschwindet; beim Impfen oder Reiben der Gefäßwände kristallisiert dann die Aminosäure in reichlichen Mengen aus [vgl. loc. cit. sowie Bertheim, Benda, B. 44, 3299].

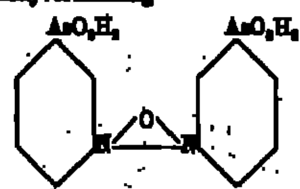
Eine weitere interessante Bildungsweise der Metarsanilsäure hat Benda beobachtet [B. 44, 3302]. Behandelt man die 2,5-Diaminophenylarsinsäure (p-Phenylendiaminarsinsäure, s. d.)



in saurer Lösung mit 1 Mol Nitrit, so wird, im Gegensatz zur p-Phenylendiaminsulfosäure, die orthoständige Aminogruppe diazotiert. Ersetzt man also jetzt die Diazogruppe durch Wasserstoff, was mit Alkohol unter Zusatz von Kupferpulver bewerkstelligt werden kann, so resultiert m-Aminophenylarsinsäure. Um diese aus der Flüssigkeit zu isolieren, führte Benda sie mittels eines weiteren Mols Nitrit in ihre Diazoverbindung über und kuppelte diese mit β-Naphtol. Die Spaltung des erhaltenen, schwer löslichen Azofarbstoffs mittels Hydrosulfit lieferte dann (neben Aminonaphtol) reine Metarsanilsäure. Diese Methode, Aminoarylarsinsäuren aus Lösungen und komplizierten Gemischen auf dem Wege über einen schwer löslichen Azofarbstoff zu isolieren, leistet auch in anderen Fällen gute Dienste [Benda].

Die Metarsanilsäure ist in Wasser schwerer löslich als die Paraverbindung, demnach also sehr viel schwerer als die Orthosäure; sie erfordert ca. 200 Teile kaltes und ca. 50 Teile siedendes Wasser zur Lösung und kristallisiert aus der heißen Flüssigkeit in prächtigen, derben, farblosen Prismen vom Sm. 214° [Sm. der o-Säure: 153°; die p-Säure

[1]) Es scheint die Azoxyverbindung



zu sein.

zersetzt sich gegen 300°]. In Methylalkohol, in dem die beiden Isomeren leicht löslich sind, wie überhaupt in organischen Solventien, ist die Metasäure sehr wenig löslich. Ihre *Toxizität* ist etwa die gleiche wie die der Paraverbindung. In *chemischer* Beziehung ist sie ausgezeichnet durch die größere Haftfestigkeit des Arsensäurerests am Benzolkern: *im Gegensatz zu den Isomeren gibt sie beim Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure kein Jodanilin.* Mit *Bromwasser* liefert sie eine *gebromte Aminophenylarsinsäure*, während Arsanilsäure unter diesen Umständen *Tribromanilin* und *Arsensäure* ergibt.

Im übrigen ist die Metarsanilsäure ihren Isomeren ähnlich. So löst sie sich namentlich spielend in Alkalien, Soda, Natriumbikarbonat, Ammoniak, und wird daraus durch die äquivalente Menge Mineralsäure wieder abgeschieden, während sie im Ueberschuß der letzteren leicht löslich ist; so zeigt sie eine weitgehende Analogie in den Salzen, und endlich in der Tatsache, daß die Metarsanilsäure sich ebenfalls leicht und quantitativ *diazotieren* läßt. Die *Diazoverbindung* kuppelt mit Azokomponenten zu *alkalilöslichen* Farbstoffen.

3-Carbäthoxy-amino-phenylarsinsäure,

$$AsO_3H_2.C_6H_4.NH.COOC_2H_5,$$

entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf *Metarsanilsäure* bei Gegenwart von Soda. Schöne Nadeln aus heißem Wasser, Sm. ca. 180° unter Zersetzung. Liefert beim Nitrieren

2-Nitro-3-carbäthoxyamino-phenylarsinsäure,

$$AsO_3H_2.C_6H_3(NO_2).NH.COOC_2H_5,$$

hellgelbes Kristallpulver, in Wasser schwer, in Alkalien mit gelbroter Farbe leicht löslich [P. Anm. F. 33 691, Kl. 12 q].

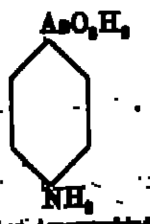
2-Nitro-3-amino-phenylarsinsäure,

$$AsO_3H_2.C_6H_3(NO_2).NH_2,$$

wird nach P. Anm. F. 33 691, Kl. 12 q, erhalten, wenn man *Metarsanilsäure* zunächst mittels Chlorkohlensäureestern in ein *Urethan* überführt, letzteres nitriert und hierauf die Carboalkyloxygruppe wieder abspaltet. Die Stellung der Nitrogruppe folgt aus der Tatsache, daß die durch Reduktion entstehende *Diaminosäure* ein typisches *ortho*-Diamin darstellt, andererseits aber von der 3,4-Diamino-phenylarsinsäure (s. d.) verschieden ist.

Para-Amino-aryl-arsinsäuren.

4-Aminophenyl-arsinsäure, Arsanilsäure:



Diese besonders wichtige Amino-aryl-arsinsäure entsteht durch Arsenierung von Anilin. Sie wurde, wie oben erwähnt, nebst einigen ihrer Salze bereits im Jahre 1863 von Béchamps beobachtet [C. r. 56, I, 1172], aber als Orthoarsensäureanilid aufgefaßt. Die richtige Konstitution erkannten Ehrlich und Bertheim [B. 40, 3292 ff.]; ihre Beweisführung ist kurz folgende:

1. Die Substanz ist kein Anilid, denn sie ist unter Bedingungen, bei denen die Anilide, besonders aber diejenigen der anorganischen Säuren, verseift werden, ganz beständig.

2. Die Substanz enthält eine primäre Aminogruppe; denn sie läßt sich mit Leichtigkeit diazotieren und in Azofarbstoffe überführen und bildet ein intensiv rotes Kondensationsprodukt mit β-naphtochinon-sulfosaurem Natrium. Alle diese Derivate enthalten noch den Arsensäurerest, daher ist

3. der Arsensäurerest am Benzolkern verankert; mit anderen Worten, die Substanz ist eine aromatische Arsinsäure. Dies geht auch aus ihrem Verhalten gegen Magnesiamischung, sowie Calciumchlorid, das dem der anderen primären Arsinsäuren entspricht, hervor, sowie aus der Tatsache, daß sich der Arsensäurerest durch Jod sehr glatt ersetzen läßt; hierbei entsteht ausschließlich

4. Parajodanilin, also stehen Arsensäurerest und Aminogruppe zueinander in *para*-Stellung.

[Vgl. auch „4-aminophenylarsinsaures Natrium".]

Die p-Aminophenyl-arsinsäure oder Arsanilsäure also, wie man sie durch Arsenierung des Anilins erhält, wird zur Reinigung zweckmäßig in ihr Mononatriumsalz übergeführt; dieses zerlegt man dann durch die äquivalente Salzsäuremenge. Die Arsanilsäure bildet weiße Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind; die Lösung reagiert sauer. Leicht löst auch Methylalkohol, viel schwerer Aethylalkohol und Eisessig, während in Aether, Aceton, Kohlenwasserstoffen die Substanz kaum löslich ist. Als Säure ist Arsanilsäure in alkalischen Mitteln leicht löslich; sie zeigt aber auch basische Eigenschaften, indem sie sich schon in verdünnten, überschüssigen Mineralsäuren löst. Von dieser Eigenschaft kann man häufig Gebrauch machen, um die Arsanilsäure von denjenigen ihrer Derivate zu trennen, die weniger basisch bzw. stärker sauer sind und sich deshalb in wäßrigen Mineralsäuren nicht mehr lösen (z. B. Acetarsanilsäure, halogenierte Arsanilsäuren usw.). Beim trocknen Erhitzen ist die p-Aminophenylarsinsäure beständiger als ihre Isomeren; sie zersetzt sich ohne eigentlichen Schmelzpunkt erst um 300° [1]).

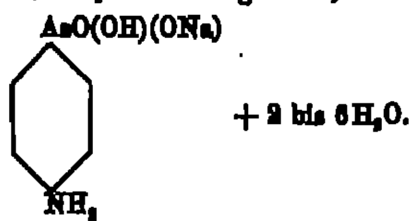
[1]) Bei 150° verliert die Säure 1 Mol. Wasser, vielleicht unter Bildung des Anhydrids [Sec. 98, 1909, Anm.].

Das chemische Verhalten der Arsanilsäure ist im wesentlichen im obigen Konstitutionsbeweis enthalten. Hingewiesen sei nochmals auf die glatte Diazotierbarkeit[1]), die sich zur titrimetrischen Bestimmung benutzen läßt [weiteres siehe unter „p-aminophenylarsinsaures Natrium"].

Salze der Arsanilsäure.

Salzsaure Arsanilsäure: $HCl, NH_2 . C_6H_4AsO_3H_2$. Die Lösung der Arsanilsäure in Salzsäure wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand über Ätzkali von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit. Das Salz ist infolge hydrolytischer Spaltung nicht klar löslich in Wasser, wohl aber in Methyl- und Aethylalkohol; aus ihnen wird es durch Aether wieder abgeschieden [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 3295].

4-Aminophenyl-arsinsaures Natrium, „Arsanilat", „Atoxyl", (in England auch „Soamin" genannt):



Dieses Salz wird erhalten, wenn man die Arsanilsäure in so viel Natron löst, daß die Lösung auf Lackmus neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch reagiert; es bildet ein weißes Kristallpulver oder farblose Nadeln. Je nach den Umständen, unter denen die Kristallisation erfolgt, insbesondere ob aus reinem oder alkoholhaltigem Wasser, enthält das Salz 2—6 Mol. Kristallwasser. In Wasser und Methylalkohol ist es leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Aethylalkohol. Versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung mit der äquivalenten Menge Mineralsäure oder überschüssiger Essigsäure, so wird die Arsanilsäure fast quantitativ gefällt [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 3296]. Durch Umsetzung mit Salzen von Schwermetallen, sowie Alkaloiden lassen sich aus dem Natriumsalz andere Salze der Arsanilsäure gewinnen (s. unten).

Das arsanilsaure Natrium ist zuerst im Jahre 1902 unter dem Namen „Atoxyl" von den Vereinigten chemischen Werken, A.-G., Charlottenburg, als ein wenig giftiges Arsenikale in den Handel gebracht worden [vgl. C. 02, I, 775 unter „neue Arzneimittel"]. In das gleiche Jahr fallen die grundlegenden chemotherapeutischen Versuche von Ehrlich und Shiga, parasitäre Erkrankungen durch Injektion von Chemikalien zu heilen. Bei ihren Arbeiten versuchten die beiden Forscher auch die Wirkung des Atoxyls auf Trypanosomen, doch ihr Stamm, der

[1]) Vgl. D.R.P. 205449, C. 09, I, 600.

damals einzige in den Instituten vorhandene, gehörte zu denjenigen, die mit Arsenikalien nicht reagieren. Es wurde daher keine Beeinflussung beobachtet. Zu einem anderen Resultat gelangten im Jahre 1905 im Liverpooler Tropeninstitut *Thomas* und *Breinl*. Diese Forscher hatten einen anderen, gegen Arsen außerordentlich empfindlichen Parasitenstamm in Händen und konnten daher eine günstige Einwirkung auf Trypanosomiasis feststellen. Als *Ehrlich* sich nunmehr wieder dem Atoxyl zuwandte, machte er im Jahre 1905 die überraschende Entdeckung, daß das Präparat in mineralsaurer Lösung salpetrige Säure verbrauchte und dadurch die Fähigkeit erlangte, mit Azokomponenten zu Azofarbstoffen zu kuppeln, die ebenfalls noch die Arsensäuregruppe enthielten. Diese Tatsache war mit der damaligen Auffassung des Atoxyls als eines *Metaarsensäureanilides* von der Formel $C_6H_5NHAsO_2$ [C. 09, I, 947] nicht in Einklang zu bringen. *Ehrlich* vereinigte sich nun mit dem Verfasser zu weiteren Versuchen, und man stellte fest [1906]:

1. daß das *Atoxyl kein Anilid*, sondern das *Mononatriumsalz einer Säure ist*;

2. daß diese Säure *den Arsensäurerest sowie eine primäre Aminogruppe an den Benzolkern gebunden enthält*, und zwar in *Parastellung* zueinander, mit anderen Worten, daß dieser Säure die *Struktur der Paraamino-phenylarsinsäure* zukommt [B. 40, 3292 ff.].

Diese Feststellung wurde der Ausgangspunkt für die großzügigen chemotherapeutischen Untersuchungen *Ehrlichs* und damit für die neuere Entwicklung der Arsenchemie, die ja durch die Biologie hervorgerufen und mächtig befruchtet worden ist. Solange man im Atoxyl einen Vertreter aus der Klasse der bekanntlich leicht spaltbaren *Anilide* sah, war keine Möglichkeit einer chemotherapeutischen Bearbeitung gegeben. Nachdem aber die wahre Konstitution dieser Substanz als einer beständigen *Anilinarsinsäure* erkannt war, war der Weg freigemacht für die mannigfaltigsten Umformungen und neuen Synthesen, wie sie in der Folgezeit von *Ehrlich* und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden. Die Führung hatte hierbei das biologische Experiment. Nach seinen Ergebnissen wurde eine neue Kombination entweder verworfen oder weiter bearbeitet, so aus der gewaltigen Fülle des Materials das wenige für die Therapie Brauchbare herausgeschält und schließlich in systematischer Arbeit ein dem Atoxyl außerordentlich überlegener Heilstoff, das *Salvarsan*, aufgefunden.

Wie oben erwähnt, vermag das Atoxyl Trypanosomiasis günstig zu beeinflussen. Daraufhin wurde es gegen die so verheerende, durch Trypanosoma gambiense verursachte Schlafkrankheit des Menschen angewandt. Die Versuche berechtigten anfangs zu schönen Hoffnungen, und so ging man weiter dazu über, Atoxyl auch bei anderen Krankheiten,

namentlich den Spirillosen, und insbesondere bei Syphilis in Anwendung zu bringen. Als man hier aber zu den wirksamen größeren Dosen überging, beobachtete man in nicht allzu seltenen Fällen schwere Nebenwirkungen des Atoxyls auf den Organismus, insbesondere auch Erblindung. Aber auch bei der Schlafkrankheit verschlechterten sich die Resultate. Je länger man die behandelten Patienten beobachten konnte, um so sicherer sah man Rezidive auftreten; von wirklicher Dauerheilung konnte nur in wenigen Fällen die Rede sein. Diese Tatsachen in Verbindung mit dem Erscheinen neuer Heilmittel haben den Gebrauch des Atoxyls erheblich eingeschränkt.

Sehr auffallend ist, daß Atoxyl „in vitro" auf die Trypanosomen nicht einwirkt. „1—2%ige Lösungen vernichten diese zarten Gebilde nicht, da man stundenlang unter dem Mikroskop ihre Bewegungen verfolgen kann. — Dagegen verschwinden aus dem Blute des Menschen 5—6 Stunden nach einer Injektion von 0,5 g Arsanilat die Parasiten vollständig, also es erfolgt eine Abtötung bei einer Konzentration von etwa 1:120000" (Ehrlich). Die Erscheinung ist nach Ehrlich folgendermaßen zu erklären: die Trypanosomen vermögen den fünfwertigen Arsenrest nicht zu verankern, deshalb hat ihnen die Atoxyllösung nichts an. Im Organismus des Versuchstieres wird jedoch das Arsanilat zum Teil reduziert zum p-Amino-phenyl-arsinoxyd (s. d.),



einer Verbindung, in der das Arsen dreiwertig, gewissermaßen ungesättigt ist. Durch diesen ungesättigten Charakter wird es vom „Arsenoceptor" der Trypanosomen gebunden, die infolge dieser Reaktion zugrunde gehen. [Zu dieser Theorie der Atoxylwirkung vgl. insbesondere: Ehrlich, B. 42, 27 ff.; Roehl, C. 09, I, 1666 und Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentelle Therapie 1909, Bd. II, 496.]

Für die praktische Verwendung des Arsanilats ist noch auf einen wichtigen Umstand hinzuweisen. Die wäßrigen Lösungen des Präparates sind nicht hinreichend beständig; in der Hitze tritt je nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung eine gewisse, mehr oder minder erhebliche Abspaltung von Arsen (zunächst in Form von Arsensäure) ein. Atoxyllösungen sollen daher nicht durch Hitze sterilisiert werden [vgl. dazu Fourneau, C. 07, II, 1008; Monferrino, C. 08, II, 1897; Candussio, C. 09, II, 1488].

Die Literatur über Atoxyl ist sehr umfangreich. An dieser Stelle können nur wenige Arbeiten angeführt werden, die auch ein chemisches Interesse beanspruchen dürfen. Es beschäftigen sich mit:

Reaktionen: Croner, C. 07, II, 1500.
Bougault, C. 07, II, 1116.
Fiori, C. 10, II, 46.

Nachweis, Analyse, quantitative Bestimmung; speziell auch im Harn:

Gadamer, C. 07, II, 561. Bougault, C. 07, II, 1116. Lockemann, Paucke, C. 08, II, 1542. Blumenthal, C. 09, I, 949. Lockemann, C. 09, I, 949. Igersheimer, Rottmann, C. 09, I, 1595. Rupp, Lehmann, C. 11, I, 1082. Bressani, C. 11, II, 1965. Bohrisch, Kürschner, C. 12, I, 442.

Ausscheidung: Wedemann, C. 08, II, 894. Blumenthal, Herschmann, C. 08, II, 88. Nierenstein, C. 09, II, 1144. Fischer, Hoppe, C. 10, I, 44. Blumenthal, Navassart, C. 11, II, 296.

Weitere Salze der Arsanilsäure.

Chinarsil ist eine Kombination von Natriumarsanilat mit Chinin-Chlorhydrat, es wurde gegen Maul- und Klauenseuche empfohlen. Ueber eine Kombination von arsanilsaurem Natrium mit kolloidalem Gold vgl. D.R.P. 206343, C. 09, I, 963.

Quecksilbersalze. Von diesen ist namentlich das saure Salz unter verschiedenen Namen als Heilmittel gegen Lues empfohlen und versucht worden; das Präparat besitzt jedoch keine besonderen Vorzüge und entspricht bestenfalls dem salicylsauren Quecksilber.

1. Saures arsanilsaures Quecksilber, „atoxylsaures Quecksilber", auch als „Asiphyl" oder „Aspirochyl" bezeichnet, $[NH_2.C_6H_4AsO_3H]_2Hg$, wird durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Natriumarsanilat mit Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) oder durch Einwirkung von 2 Mol Arsanilsäure auf 1 Mol Quecksilberoxyd (HgO) erhalten [Mameli, Ciuffo, C. 08, II, 1891; C. 09, II, 1817; D.R.P. 237787, C. 11, II, 920—921]. Es bildet ein weißes, an der Luft einen blaugrauen Ton annehmendes Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. Alkalien wirken in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher ein unter Bildung von Quecksilberoxyd.

2. Neutrales arsanilsaures Quecksilber,

$$NH_2.C_6H_4AsO_3Hg, H_2O,$$

ist vielleicht richtiger $NH_2.C_6H_4AsO_3H(Hg.OH)$ zu formulieren. Es entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol Quecksilberoxydsalz auf 1 Mol Arsanilsäure, die in 2 Molen Alkali gelöst ist. Dieses Salz ist ebenfalls schwer löslich in Wasser; durch Alkalien wird es schneller zersetzt als das saure Salz.

Beide Quecksilbersalze können dadurch wasserlöslich gemacht werden, daß man sie mit etwa dem gleichen Gewicht Kochsalz mischt

oder aber sie in wäßriger Kochsalzlösung auflöst [D.R.P. 239 557, C. 11, II, 1398]. Ueber eine weitere Methode der Löslichmachung mittels Glycerin, die auch auf Salze mit anderen Metallen sowie mit Alkaloiden anwendbar ist, vgl. D.R.P. 213 394, C. 09, II, 1102.

Ein Monosilbersalz der Arsanilsäure, $NH_2 . C_6H_4AsO_3HAg$ (?), Silberatoxyl genannt, ist zur Behandlung der Sepsis empfohlen worden [C. 11, II, 1546].

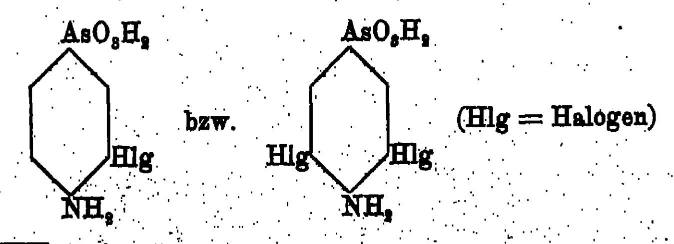
Arsanilsaures Chinin entsteht als Niederschlag durch Umsetzung von arsanilsaurem Natrium mit einem wasserlöslichen Chininsalz, z. B. dem Chlorhydrat. Es bildet weiße Kristallnädelchen vom Sm. 202°, die in Wasser sehr wenig, in 1%igem Glycerin besser löslich sind. Arsanilsaures Cinchonin wird analog durch Umsetzung von Natriumarsanilat mit Cinchoninchlorhydrat erhalten; mikroskopische Prismen, Sm. unscharf bei 180° unter Braunfärbung und Zersetzung, unlöslich in Wasser [D.R.P. 203 081, C. 08, II, 1551].

Halogenierte p-Amino-phenylarsinsäuren[1]).

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Amino-arylarsinsäuren ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Synthesen anderer substituierter Arsinsäuren darstellen, weil sie einmal sehr reaktionsfähig sind, dann aber auch, weil der Arsinsäurerest genügend fest am Benzolkern haftet und im allgemeinen bei den synthetischen Reaktionen nicht abgespalten wird. Dieses Verhalten erleidet nun eine bemerkenswerte Ausnahme, wenn man p-Amino-phenyl-arsinsäure mit Halogenen zusammenbringt. So geben wäßrige oder mineralsaure Lösungen der Arsanilsäure mit Bromwasser sofort einen Niederschlag von Tribromanilin; der Arsinsäurerest wird also abgespalten und durch Brom ersetzt nach der Gleichung:

$$NH_2 . C_6H_4AsO_3H_2 + 3 Br_2 + H_2O = NH_2 . C_6H_2Br_3 + AsO_4H_3 + 3 HBr.$$

Trotz dieser Labilität gelingt es aber doch, halogenierte Arsanilsäuren darzustellen, wenn man entweder in wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet oder die Halogene in statu nascendi zur Einwirkung gelangen läßt. Es wurden so die Mono- und Dihalogenarsinsäuren von der Konstitution



1) Vgl. Bertheim, B. 43, 529—533.

erhalten, und zwar folgt die Stellung des Halogens aus der Tatsache, daß durch weitere Halogenierung unter Absprengung des Arsensäurerestes die 2,4,6-Trihalogen-aniline

Hlg

Hlg Hlg

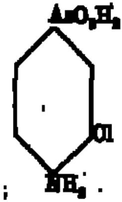
NH_2

entstehen, die nicht selten bereits die Reaktionsprodukte begleiten. Aus diesen Gründen konnten auch bisher höher halogenierte Arsanilsäuren nicht dargestellt werden.

Alle Halogenarsanilsäuren sind weiße, schön kristallisierende Substanzen. Sie sind schwächer „basisch" als die Arsanilsäure selbst und werden aus den wäßrigen Lösungen ihrer Alkalisalze auch durch überschüssige Mineralsäure abgeschieden, was man zu ihrer Trennung von unveränderter Muttersubstanz benutzen kann. Die Monohalogenverbindungen lassen sich leicht, die Diverbindungen etwas schwieriger diazotieren. Diese sämtlichen Diazolösungen sind von bemerkenswerter Beständigkeit; sie können aufgekocht werden, ohne Stickstoff zu entwickeln und ohne ihr Kupplungsvermögen einzubüßen, und lassen sich nicht in die entsprechenden Phenole überführen. Zur schnellen Unterscheidung der Monohalogenarsanilsäuren von den disubstituierten Verbindungen ist das Verhalten gegen β-Naphtochinonsulfosäure geeignet, mit der die ersteren ein rotes Kondensationsprodukt geben, die letzteren überhaupt nicht reagieren.

Hervorzuheben ist, daß durch den Eintritt von Halogen in das Molekül der Arsanilsäure die Toxizität bedeutend erhöht wird.

4-Amino-3-chlorphenylarsinsäure, Monochlorarsanilsäure,

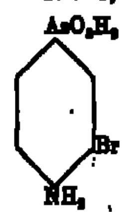


Acetarsanilsäure, $C_2H_3O.NH.C_6H_4AsO_3H_2$ (s. d.), wird in Eisessig suspendiert und mit Chlor (2 Mol.) behandelt. Es resultiert eine ziemlich reine Acetchlorarsanilsäure, die durch Kochen mit Natronlauge entacetyliert wird. Beim Uebersättigen mit Salzsäure scheidet sich dann reine Monochlorarsanilsäure aus. — Eine andere Chlorierungsmethode besteht in der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine wäßrig-essigsaure Suspension von Acetarsanilsäure. Auch hier wird zunächst

Acetchlorarsanilsäure erhalten, die wie oben zu verseifen ist [Bertheim, B. 43, 531—532]. — Endlich ist die Substanz auch durch Arsenierung von o-Chloranilin erhalten worden [Benda, Kahn, Bd. 41, 1676].

Monochlorarsanilsäure bildet feine weiße Nädelchen, die sich leicht eine Spur rosa färben und sich bis 240° nicht verändern. Sie ist schwer löslich auch in heißem Wasser, sowie in wäßrigen Mineralsäuren, leicht löslich in alkalischen Mitteln, Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Eisessig, nicht löslich in Aceton, Aether.

4-Amino-3-brom-phenylarsinsäure, Monobromarsanilsäure,



Arsanilsäure wird in Eisessigsuspension mit der halben theoretischen Brommenge behandelt, wobei folgende Reaktion eintritt:

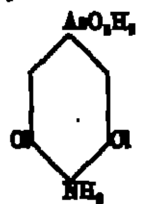
$$2NH_2 . C_6H_4AsO_3H_2 + Br_2 = NH_2 . C_6H_3Br . AsO_3H_2 + HBr, NH_2 . C_6H_4AsO_3H_2.$$

Das erhaltene Gemisch von Bromarsanilsäure und bromwasserstoffsaurer Arsanilsäure läßt sich auf Grund der größeren Löslichkeit der Arsanilsäure in überschüssiger wäßriger Salzsäure glatt zerlegen. — Die Monobromarsanilsäure bildet weiße Nadeln, wie die Chlorverbindung, der sie im übrigen recht ähnlich ist; sie verändert sich nicht bis 255° [Bertheim, B. 43, 532].

4-Amino-3-jodphenylarsinsäure, Monojodarsanilsäure, $NH_2 . C_6H_3J . AsO_3H_2$.

Arsanilsäure wird in Methylalkohol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit der berechneten Menge Jod behandelt. Man gießt in Wasser, extrahiert den Niederschlag mit heißer Soda und fällt mit Salzsäure. Das Produkt wird aus wäßrigem Methylalkohol umkristallisiert. Nadeln, sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Methylalkohol und Alkalien; verändern sich nicht bis 255°, zersetzen sich aber bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung und Freiwerden von Jod [Bertheim, B. 43, 533]. Ueber die biologische Wirkung der Substanz bzw. ihres Natrium-, Quecksilber-, Silbersalzes vgl. Uhlenhut, Manteufel, C. 09, I, 789; Blumenthal, C. 09, I, 789; C. 10, II, 1818; C. 11, II, 296.

3,5-Dichlor-4-aminophenylarsinsäure, Dichlorarsanilsäure,



Man suspendiert Arsanilsäure in Eisessig und leitet langsam Chlor (2 Mol.) ein, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen soll. Der schließlich erhaltene dicke Kristallbrei wird abgesaugt und zur Reinigung aus Sodalösung mit überschüssiger Salzsäure umgefällt. Als Nebenprodukt der Reaktion findet sich in der Eisessig-Mutterlauge neben Arsensäure das 2,4,6-Trichloranilin (?) vom Sm. 77°.

Die Dichlorarsanilinsäure bildet glänzende Nadeln, die sich bis 255° nicht verändern; sie sind in heißem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkalien und Methyl-

alkohol. Die Verbindung bildet mit Naphtochinonsulfosäure kein Kondensationsprodukt [Bertheim, B. 48, 534].

3,5-Dibrom-4-amino-phenylarsinsäure, Dibromarsanilsäure, $NH_2 . C_6H_2Br_2 . AsO_3H_2$.

Zu einer Lösung von Arsanilsäure in Wasser + Salzsäure wird unter Rühren und Eiskühlung so lange Natriumhypobromitlösung zugetropft, bis eine filtrierte Probe mit Bromwasser keine nennenswerte Fällung mehr gibt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Soda extrahiert, wobei das 2,4,6-Tribromanilin (1) vom Sm. 119° zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure die Dibromarsanilsäure in meist schwach rosa gefärbten Nädelchen ab, die ähnliche Eigenschaften zeigen wie die entsprechende Dichlorverbindung und sich bis 255° nicht verändern [Bertheim, B. 48, 535].

Ueber die biologische Wirkung des Natriumsalzes vgl. Blumenthal, C. 10, II, 1818; C. 11, II, 296.

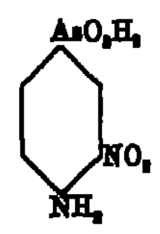
3,5-Dijod-aminophenylarsinsäure, Dijodarsanilsäure,

$NH_2 . C_6H_2J_2 . AsO_3H_2$.

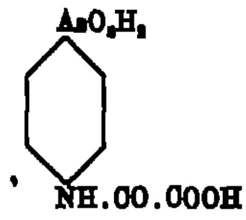
Arsanilsäure wird bei Wasserbadtemperatur mit nascierendem Jod behandelt, welches durch die Wechselwirkung von Kaliumjodat und Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten wird. Sobald freies Jod auftritt, unterbricht man die Operation und saugt den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man ihn in wäßrigem Ammoniak, fügt Calciumchlorid hinzu, wodurch Verunreinigungen gefällt werden, und scheidet aus dem Filtrat die Dijodarsanilsäure durch Salzsäure ab. Um ein ganz farbloses Produkt zu erhalten, kann man noch aus Methylalkohol unter Wasserzusatz umkristallisieren. Es resultieren feine Nädelchen, die selbst in siedendem Wasser kaum löslich sind. Sie verändern sich nicht bis 250°; erst bei höherer Temperatur tritt Zersetzung und Bildung von Joddämpfen ein [Bertheim, B. 48, 535].

Nitrierte p-Amino-phenylarsinsäuren.

3-Nitro-4-Amino-phenylarsinsäure, Nitroarsanilsäure,



Diese Verbindung läßt sich in glatter Weise weder aus Arsanilsäure noch aus Acetarsanilsäure herstellen [Bertheim, B. 44, 3093]. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Nitriersäure auf diese Substanzen entsteht nämlich nach Benda [B. 44, 3451 Anm.; B. 45, 53] ein Gemisch aus Diazo-phenylarsinsäure, Mononitro- und Dinitroarsanilsäure, während letztere als Hauptprodukt erhalten wird, wenn man mit 2 Mol. Nitriersäure arbeitet. Außerordentlich glatt läßt sich dagegen Mononitroarsanilsäure bereiten, wenn man von der aus Arsanilsäure leicht erhältlichen Oxanilarsinsäure (s. d.)

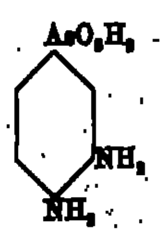


ausgeht [Bertheim, loc. cit.].

Man rührt die Oxanilarsinsäure in konzentrierte Schwefelsäure ein und läßt nun bei 15—20° ein erkaltetes Gemisch aus der berechneten Menge Salpetersäure (D. 1,4) und dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Darauf wird in Wasser gegossen und ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedene Nitro-oxanil-arsinsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt; dabei wird der Oxalsäurerest abgespalten, und es kristallisiert aus der entstandenen gelben Lösung beim Erkalten reine Mononitroarsanilsäure in schönen, gelben, schneesternartig gruppierten Nädelchen in sehr guter Ausbeute. Diese zersetzen sich oberhalb 300° unter Geprassel und Feuererscheinung; in heißem Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, heißer 50%iger Essigsäure sind sie mäßig löslich, nicht löslich in Aceton, Aether, Kohlenwasserstoffen. Von Alkalien werden sie leicht gelöst, ebenso von konzentrierten Mineralsäuren, nicht jedoch von verdünnten [D.R.P. 231969, C. 11, I, 987; Bertheim, B. 44, 3095].

Die Bildung der Mononitroarsanilsäure erfolgt ebenfalls glatt, wenn man statt der Oxanilarsinsäure die Urethane der Arsanilsäure, $AsO_3H_2.C_6H_4.NH.COOR$, nitriert und die erhaltenen Nitrourethane verseift [D.R.P. 232879, C. 11, I, 1091]. Als weitere Bildungsweise, die man aber zur Darstellung größerer Mengen nicht benutzen wird, ist noch die Arsenierung des o-Nitranilins zu erwähnen [Mameli, C. 09, II, 1856].

Daß in der Nitroarsanilsäure die Nitrogruppe in *meta*-Stellung zum Arsensäurerest, i. e. in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe steht, war nach den Substitutionsgesetzen wahrscheinlich. Den strengen Beweis erbrachte Bertheim, indem er zeigte, daß die aus der Nitroarsanilsäure durch Reduktion entstehende Diamino-phenylarsinsäure ein typisches *ortho*-Diamin ist, also die Konstitution besitzt

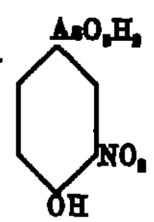


[B. 44, 3093; 3095 ff.]. Ein weiterer Beweis liegt in der gleich zu besprechenden Beweglichkeit der Aminogruppe in der Nitroarsanilsäure, einer Eigentümlichkeit, die nur durch die unmittelbar benachbarte Nitrogruppe verursacht sein kann.

Die Nitroarsanilsäure besitzt heute ein erhebliches technisches Interesse; wie Benda [B. 44, 3450; D.R.P. 235141, C. 11, II, 115] nämlich gefunden hat, tauscht sie beim Erwärmen mit Alkalilauge die Amidogruppe gegen Hydroxyl aus:

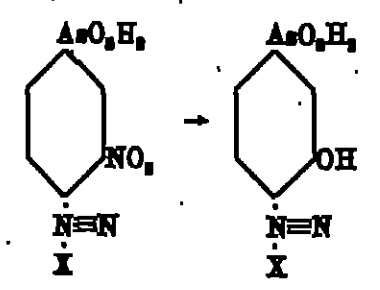
$$(NH_2)(NO_2)C_6H_3AsO_3K_2 + KOH = (OK)(NO_2)C_6H_3AsO_3K_2 + NH_3.$$

Hierbei entsteht also die 3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure,



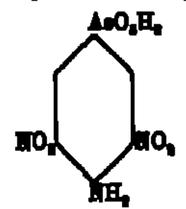
diese aber ist als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Heilmittels Salvarsan von größter Bedeutung.

Nitroarsanilsäure läßt sich leicht und quantitativ diazotieren, beispielsweise wenn man die Lösung ihres Natriumsalzes, gemischt mit Natriumnitrit, in wäßrige Mineralsäure einlaufen läßt. Der Ueberführung dieser Diazoverbindung in o-Nitrophenylarsinsäure wurde oben schon gedacht. Ein sehr interessantes Verhalten zeigt die 3-Nitro-4-diazophenylarsinsäure, wenn man sie mit mineralsäure-bindenden Mitteln (Natriumacetat) behandelt; es wird dabei die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt:



[Benda, B. 44, 3579; D.R.P. 243648, C. 12, I, 761]. Es entsteht also eine 3-Oxy-4-diazo-phenylarsinsäure; diese konnte Benda in ihre Muttersubstanz, die 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure (s. d.) $AsO_3H_2 . C_6H_3(OH)(NH_2)$ überführen, deren Arsenoverbindung ein Isomeres des Salvarsans darstellt.

3,5-Dinitro-4-amino-phenylarsinsäure, Dinitroarsanilsäure,



Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt, neben Diazophenyl-arsinsäure und Mononitro-arsanilsäure bei der Einwirkung von 1 Mol. Nitriersäure auf Arsanilsäure in schwefelsaurer Lösung. Als Hauptprodukt erhält man die Dinitrosäure, wenn man nach Benda [B. 45, 53; 56] Arsanilsäure in monohydratischer Schwefelsäure mit 2 Mol. Nitriersäure bei 10—15° behandelt. Die Masse wird auf Eis gegossen und das ausgeschiedene rohe Nitrierungsprodukt abgesaugt; es enthält etwas symm. Trinitranilin vom Sm. 187—188° beigemengt, von dem es durch Aufnehmen in Soda und Ausschütteln mit Äther befreit wird. Die so geklärte Sodalösung wird mit Schwefelsäure gefällt, wobei die Dinitrosäure sich in goldglänzenden Blättchen abscheidet. Diese löst man nochmals in Soda, fällt mit Essigsäure und kristallisiert schließlich aus 50%iger Essigsäure um. Man erhält so die Dinitroarsanilsäure in bräunlichgelben, glänzenden Nadeln oder Blättern, die sich in Alkalien, Alkalikarbonaten und Natriumacetat leicht lösen, sehr wenig dagegen in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Mit starker Kalilauge färben sie sich zunächst violett, die Farbe schlägt aber bald nach Braunrot um.

Die auffallendste Eigenschaft der Dinitroarsanilsäure besteht darin, daß sie sich auf keine Weise diazotieren läßt. Man könnte versucht sein, ihr deswegen die Konstitution einer Nitramino-nitro-phenylarsinsäure $AsO_3H_2 \cdot C_6H_3 \cdot (NHNO_2)(NO_2)$ zuzuschreiben; doch hat Benda [loc. cit.] diese Möglichkeit widerlegt. Er zeigte nämlich, daß die Säure, in sodaalkalischer Lösung mit überschüssigem Bromwasser behandelt, in das p-Brom-o,o-dinitranilin vom Sm. 158° übergeführt werden kann. Damit war bewiesen, daß beide Nitrogruppen im Kern, und zwar in *meta*-Stellung zum Arsensäurerest stehen. Zu demselben Resultat führte die Behandlung der Dinitroarsanilsäure mit 10%iger Kalilauge; hierbei entstand, unter Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl, 3,5-Dinitro-4-oxyphenylarsinsäure,

$$AsO_3H_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_2.$$

Homologe p-Amino-arylarsinsäuren.

4-Amino-3-methylphenylarsinsäure, o-Toluidinarsinsäure,



Entsteht durch Arsenierung von o-Toluidin [Benda, Kahn, B. 41, 1675; D.R.P. 219210, C. 10, I, 978; O. und R. Adler, B. 41,

932; Engl. P. 855] und bildet, aus Wasser umkristallisiert, lange Prismen des hexagonalen Systems. Den Schmelzpunkt geben Benda und Kahn mit 195° an, während Pyman und Reynolds [Soc. 93, 1181] ihn zu 198—200° fanden. Durch Erwärmen mit Jodkalium und Schwefelsäure geht die Verbindung in das Jodtoluidin vom Sm. 85° über.

o-Toluidinarsinsaures Natrium, $NH_2.C_6H_3(CH_3)AsO_3HNa$, wird erhalten durch Lösen der Säure in der erforderlichen Menge Natronlauge. Fällt man das Salz mit Alkohol, so enthält es 3½ Mol Wasser; kristallisiert man es aus rein wäßriger Lösung, so hat es 5 Mol H_2O [Soc. 93, 1181]. Das Salz führt in der englischen, biologisch-medizinischen Literatur den Namen „Kharsin".

5-Nitro-4-amino-3-methylphenylarsinsäure, Nitro-o-toluidinarsinsäure,

AsO_3H_2

NO_2 CH_3

NH_2

Während die Nitrierung der Acetarsanilsäure zu Komplikationen führt, läßt sich das Acetylprodukt der o-Toluidinarsinsäure glatt nitrieren. Beim Erhitzen mit Alkalien tauscht die Nitrosäure NH_2 gegen OH aus und geht in die 5-Nitro-4-oxy-3-methylphenylarsinsäure (Nitrokresolarsinsäure) über [Benda, B. 44, 3450].

4-Amino-2-methylphenylarsinsäure, m-Toluidinarsinsäure,

$$AsO_3H_2.C_6H_3(CH_3)NH_2.$$

Man erhält diese Verbindung durch Arsenierung von m-Toluidin. Sie kristallisiert aus Wasser in langen, vierseitigen Säulen vom Sm. 180° [Benda, Kahn, B. 41, 1675; D.R.P. 219210, C. 10, I, 975].

4-Amino-2,5-dimethylphenylarsinsäure, $AsO_3H_2.C_6H_2(CH_3)_2NH_2$.

Darstellung durch Arsenierung von p-Xylidin. Die Säure kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser in derben, sechsseitigen Platten. Gibt das Kristallwasser langsam im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid ab, rasch im Vakuum beim Erhitzen auf 110°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 215° [Benda, Kahn, B. 41, 1676; D.R.P. 219210, C. 10, I, 974].

4-Amino-naphtylarsinsäure, α-Naphtylaminarsinsäure,

AsO_3H_2

NH_2

Darstellung durch Arsenierung von α-Naphtylamin. Kleine Prismen und Säulen aus Wasser. Sm. 175° [Benda, Kahn, B. 41, 1676; O. u. R. Adler, B. 41, 934; D.R.P. 205775, C. 09, I, 601].

e) Acylierte Amino-aryl-arsinsäuren.

In ihrer Eigenschaft als **primäre Amine** lassen sich die Aminoarylarsinsäuren leicht nach den bekannten Methoden in der Aminogruppe acylieren. Hierfür kommen hauptsächlich folgende Verfahren in Betracht:

1. Einwirkung der **wasserfreien Säuren**, deren Radikal man einführen will, auf die **wasserfreien Natriumsalze** der Arsinsäuren.

2. Einwirkung von **Säureanhydriden** auf die (wasserfreien) **Natriumsalze** der Arsinsäuren.

3. Behandlung der **Natriumsalze** der Arsinsäuren mit Säureanhydriden **in wäßriger Lösung**.

4. Behandlung der **freien Arsinsäuren** mit Säureanhydriden bei Gegenwart des wasserfreien Natriumsalzes der Säure, deren Radikal eingeführt werden soll, oder bei Gegenwart von ein wenig konzentrierter Schwefelsäure.

5. Einwirkung von **Säurechloriden** auf die Arsinsäuren, entweder direkt oder in Gegenwart von salzsäurebindenden Mitteln, wie Pyridin, Natronlauge.

6. Erhitzen der Arsinsäuren mit Säureestern.

Die so erhaltenen acylierten Amino-aryl-arsinsäuren sind meist schön kristallisierte Körper, die in alkalischen Mitteln leicht löslich sind. Von den Säuren mit freier Aminogruppe unterscheiden sie sich durch ihre geringere Basizität: sie lösen sich zwar eventuell noch in konzentrierten Mineralsäuren, werden aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt und dementsprechend aus der Lösung ihrer Alkalisalze auch durch überschüssige Mineralsäure gefällt, ein Verhalten, das man zu ihrer Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial benutzen kann. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß die acylierten Amino-aryl-arsinsäuren diejenigen Reaktionen, die auf dem Vorhandensein der freien primären Aminogruppe beruhen, so die Diazotierbarkeit, die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden, mit β-naphtochinonsulfosaurem Natrium, nicht mehr zeigen.

Durch Kochen mit starken Alkalien, konzentrierter Salzsäure, 80%iger Schwefelsäure werden die acylierten Säuren leicht **entacyliert**, wobei die **Amino-aryl-arsinsäuren** zurückgebildet werden und die für diese charakteristischen Reaktionen wieder in die Erscheinung treten.

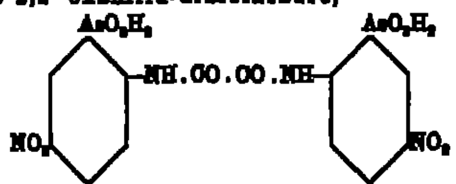
Diejenigen acylierten Amino-aryl-arsinsäuren, die Seitenketten aufweisen, stellen ein wichtiges Ausgangsmaterial dar für die Bereitung **carboxylierter Amino-aryl-arsinsäuren**, in welche sie durch Oxydation und nachfolgende Entacylierung übergeführt werden können.

Der Eintritt des Säurerestes in die Aminogruppe bewirkt eine er-

hebliche Aenderung der **biologischen** Eigenschaften; je nach der **Natur des Säureradikals** kann die **Toxizität vermindert** oder **erhöht** werden.

Acylderivate der *ortho*-Aminophenylarsinsäure.

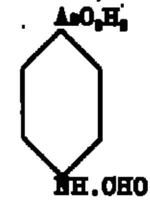
5,5'-Dinitro-2,2'-oxanilid-diarsinsäure,



5-Nitro-2-amino-phenylarsinsäure (104 g) wird mit Oxalsäure (200 g) unter Zusatz von 10/1 n-Natronlauge (40 ccm) verschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser verrieben und gerührt, die milchig-weiße Suspension von gröberen Anteilen (unveränderte Nitranilin-arsinsäure) abgegossen, abgesaugt und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen [Benda, B. 44, 3306]. Durch Reduktion der Nitrogruppen mittels Eisen und Essigsäure zu Aminogruppen, Diazotierung der letzteren und Ersatz des Diazorestes durch Wasserstoff gelangt man von diesem Produkt zur 2,2'-Oxanilid-diarsinsäure, die dabei zunächst als sandiges, bräunliches Kristallpulver erhalten wird. Zur Reinigung wird in heißer Natriumacetatlösung gelöst und fraktioniert mit Salzsäure gefällt. Man erhält silberglänzende Blättchen, die durch Verseifen in *ortho*-Aminophenyl-arsinsäure übergeführt werden können [Benda, B. 44, 3307].

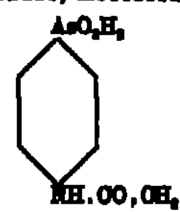
Acylderivate der *para*-Amino-aryl-arsinsäuren.

4-Formyl-aminophenylarsinsäure, Formylarsanilsäure,



46 g bei 140° getrocknetes arsanilsaures Natrium werden mit 150 ccm Ameisensäure ca. 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, darauf der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei er in einen Brei feiner Nädelchen der Formylarsanilsäure übergeht. Diese sind leicht löslich in Methylalkohol und heißem Wasser, unlöslich in Aether. Die Formylarsanilsäure unterscheidet sich von den anderen Gliedern der Reihe durch ihre geringe Festigkeit: sie wird schon durch kalte, wäßrige Salzsäure in kurzer Zeit weitgehend verseift [D.R.P. 191548, C. 08, I, 780].

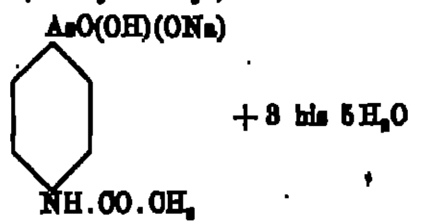
4-Acetamino-phenylarsinsäure, Acetarsanilsäure,



Uebergießt man kristallisiertes arsanilsaures Natrium mit reichlich Essigsäureanhydrid, so erhitzt sich die Masse stark, siedet auf, wobei für einen Moment alles in Lösung geht, und gesteht dann zu einem Brei. Nimmt man diesen mit Wasser und Salzsäure auf, so bleibt Acetarsanilsäure in fast quantitativer Ausbeute ungelöst. Sie wird auch erhalten durch Kochen von wasserfreiem arsanilsaurem Natrium mit Eisessig, durch Behandeln von Arsanilsäure in Pyridin mit Acetylchlorid, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Arsanilsäure unter Zusatz einer Spur konzentrierter Schwefelsäure, durch Verrühren einer wäßrigen Lösung von Natriumarsanilat mit Essigsäureanhydrid. Ferner in direkter Synthese durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotiertes Monoacetyl-p-phenylendiamin unter Neutralisieren mit Natronlauge [D.R.P. 250 264, C. 12, II, 869].

Die Acetarsanilsäure bildet glänzende, weiße Blättchen, die in Alkalien leicht löslich sind. In konzentrierter Salzsäure ist sie noch löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren kann sie leicht zu Arsanilsäure verseift werden; sie läßt sich ohne Veränderung über 200° erhitzen [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 3296; D.R.P. 191 548, C. 08, I, 780].

4-Acetamino-phenylarsinsaures Natrium, Acetarsanilat, „Arsacetin“ (Acetylatoxyl)



entsteht durch Eintragen von Acetarsanilsäure in warme konzentrierte Natronlauge bis zur Neutralisation. Beim Erkalten kristallisiert es in feinen, weißen, äußerst leichten Nädelchen, die in Wasser und Methylalkohol leicht, in Aethylalkohol sehr wenig löslich sind. Das aus rein wäßriger Lösung ausgeschiedene Salz enthält lufttrocken 5 Mol. Wasser, das aus wäßriger Lösung mit Alkohol gefällte Produkt hat weniger Wasser, z. B. $4H_2O$ [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 3297].

Das acetarsanilsaure Natrium ist für viele Tierspezies 3—10mal weniger giftig als die nicht acetylierte Verbindung[1], **andererseits ist sein Heilwert dem des Arsanilats gleichwertig.** Da man nun von der acetylierten Verbindung infolge der **geringeren Toxizität weit größere Dosen** verabreichen kann, so erzielt man mit ihr **weit bessere Heilresultate** als mit dem Arsanilat selbst [Ehrlich, B. 43, 24—25]. Auf diese Feststel-

[1] Bei Pferd und Meerschweinchen erweist sich das acetarsanilsaure Natrium gegenüber dem arsanilsauren Natrium als nicht entgiftet, wahrscheinlich weil der Organismus dieser Tiere die Acetarsanilsäure mehr oder minder vollständig in Arsanilsäure und Essigsäure spaltet [Ehrlich, Berl. klin. Wochenschr. 44 (1907), S. 283; vgl. auch D.R.P. 204 664 in Friedländers Fortschritten der Teerfarbenfabrikation, Bd. 9, S. 1066].

lungen hin wurde die Substanz in die Humanmedizin eingeführt und im Jahre 1908 durch die Höchster Farbwerke unter dem Namen „Arsacetin" als ein verbessertes Atoxyl in den Handel gebracht [1]) zur Behandlung von Trypanosomiasis und Syphilis. Vor dem Atoxyl besaß es auch noch den weiteren Vorzug, daß seine wäßrigen Lösungen beständig sind und durch Kochen sterilisiert werden können; sie vertragen sogar einstündiges Erhitzen im Autoklaven auf 130°. Die Erwartungen, die sich an das Arsacetin knüpften, haben sich jedoch nicht erfüllt. Es ist bei Verwendung größerer Dosen, wie sie zur energischen Bekämpfung der schweren parasitären Krankheiten erforderlich sind, ebenfalls, wie das Atoxyl selbst, nicht frei von gefährlichen Nebenwirkungen, insbesondere auf den Sehnerv.

Nach Untersuchungen von Blumenthal und Jacoby wird das Arsacetin im Organismus nicht verseift [C. 09, I, 1177]. Ueber Bestimmung des Arsens im Arsacetin vgl. Rupp, Lehmann, C. 11, I, 1082; Bohrisch, Kürschner, C. 12, I, 442.

Acetarsanilsaures Quecksilber: Blumenthal, C. 09, I, 782.

Arsacetin-Chinin=acetarsanilsaures Chinin: Goldmann, C. 10, I, 1165.

Acetchlorarsanilsäure, $C_2H_3O.NH.C_6H_3(Cl)AsO_3H_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Acetarsanilsäure [Bertheim, B. 43, 531—532]. Vgl. „Monochlorarsanilsäure".

Homologe der Acetarsanilsäure.

4-Acetamino-3-methylphenyl-arsinsäure,

$$AsO_3H_2.C_6H_3(CH_3)NH.COCH_3.$$

Darstellung analog derjenigen der Acetarsanilsäure durch Behandeln des 4-amino-3-methylphenyl-arsinsauren Natriums mit Essigsäureanhydrid und Aufnehmen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Salzsäure. Die Verbindung kristallisiert aus Wasser in spröden Nadeln und Säulen; bräunt sich von ca. 260° an und zersetzt sich bei 303° unter Aufschäumen [Benda, Kahn, B. 41, 1677; O. und R. Adler, B. 41, 933; Engl. P. 855]. Liefert durch Nitrieren leicht 4-Acetamino-5-nitro-3-methylphenylarsinsäure,

AsO_3H_2

NO_2 CH_3

$NH.CO.CH_3$

die durch Erhitzen mit Alkalilauge in 4-Oxy-5-nitro-3-methylphenyl-arsinsäure (Nitrokresol-arsinsäure) übergeht [Benda, B. 44, 3450].

4-Acetamino-3-methylphenyl-arsinsaures Natrium,

$$C_2H_3O.NH.C_6H_3(CH_3)AsO_3HNa,$$

kristallisiert aus 50%igem Alkohol mit 5 Mol. Kristallwasser, aus rein wäßriger

[1]) Vgl. Zernik, C. 08, I, 1188.

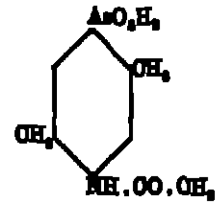
Lösung mit $7H_2O$ [Pyman, Reynolds, Soc. 99, 1181]. Das Salz führt in der englischen, biologisch-medizinischen Literatur den Namen „Orsudan".

4-Acetamino-2-methylphenyl-arsinsäure,

$$AsO_3H_2 . C_6H_3(CH_3)NH . COCH_3.$$

Zur Darstellung erwärmt man 4-Amino-2-methylphenylarsinsäure (50 g) mit Essigsäureanhydrid (100 ccm) und ein wenig (2,5 ccm) konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung und gießt hierauf in ein Gemisch aus Eis und wäßriger Salzsäure. Nach 12stündigem Stehen wird das abgeschiedene Produkt abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Säure kristallisiert aus Wasser, worin sie leichter löslich ist als die isomere 3-Methylverbindung, in derben, sehr regelmäßigen Prismen. Färbt sich von 240° ab dunkel, ist aber bei 350° noch nicht völlig zersetzt [Benda, Kahn, B. 41, 1677].

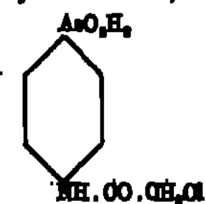
4-Acetamino-2,5-dimethylphenyl-arsinsäure,



Darstellung analog derjenigen der Acetarsanilsäure aus 4-amino-2,5-dimethylphenyl-arsinsaurem Natrium (50 g) und Essigsäureanhydrid (100 ccm). Derbe Prismen und Säulen aus Wasser. Beim Erhitzen tritt von 240° ab Bräunung ein, um 278° erfolgt Zersetzung unter Aufschäumen [Benda, Kahn, B. 41, 1677].

Weitere Acylderivate der p-Aminophenylarsinsäure.

4-Chloracetylamino-phenylarsinsäure, ω-Chloracetarsanilsäure,



Arsanilsäure (21 g) wird mit Chloracetylchlorid (22,6 g) gleichmäßig durchtränkt und angewärmt, bis unter Aufsieden alles in Lösung geht. Nun kühlt man schnell ab und verrührt mit Wasser. Das abgeschiedene Produkt wird zur Reinigung aus Sodalösung mit überschüssiger Salzsäure umgefällt [D.R.P. 191548, C. 08, I, 780].

4-n-Butyrylamino-phenylarsinsäure, $AsO_3H_2 . C_6H_4 . NHCOC_3H_7$.

Arsanilsäure (21 g) wird in wasserfreiem Pyridin (200 ccm) gelöst und unter Kühlung mit Normalbutyrylchlorid (21 g) versetzt. Nach etwa 16stündigem Stehen fällt man mit Äther und zerlegt den Ätherniederschlag durch Schütteln mit Wasser und verdünnter Salzsäure, wobei die Butyryl-arsanilsäure sich ausscheidet. Sie entsteht auch durch Erhitzen von wasserfreiem Natriumarsanilat mit Buttersäureanhydrid und Zerlegen mit Wasser [D.R.P. 191548, C. 08, I, 780].

Carbo-äthoxy-aminophenylarsinsäure, Urethan der Arsanilsäure,

$$AsO_3H_2 . C_6H_4 . NHCOOC_2H_5$$

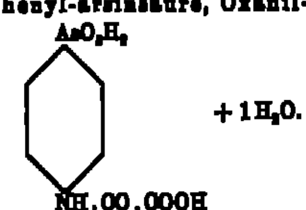
entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Arsanilsäure bei Gegen-

wart von Natronlauge. Es bildet Nadeln, die bei 330—340° schmelzen. Durch Nitrieren liefert es 3-Nitro-4-carboäthoxy-aminophenylarsinsäure,

$$AsO_3H_2 . C_6H_3(NO_2)NH . COOC_2H_5,$$

gelbliche Nadeln, wenig löslich in Wasser. Diese Nitroverbindung geht unter Abspaltung des Kohlensäurerestes leicht in Nitroarsanilsäure über [D.R.P. 232879, C. 11, I, 1091].

4-Oxalyl-aminophenyl-arsinsäure, Oxanil-arsinsäure



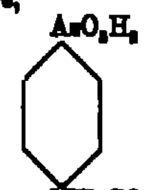
Zur Darstellung verschmilzt man Arsanilsäure oder deren Natriumsalz, sei es das wasserfreie oder das kristallwasserhaltige, mit überschüssiger kristallisierter Oxalsäure. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, gut durchgerührt und mit Salzsäure versetzt; hierauf saugt man die abgeschiedene rohe Oxanilarsinsäure ab, löst sie in Natronlauge und fällt mit überschüssiger Salzsäure wieder aus. Dieses Produkt ist praktisch rein; aus 50%iger Essigsäure kristallisiert es in mikroskopischen, kurzen Prismen, die bei 95° ihr Molekül Kristallwasser verlieren, im übrigen aber sich bis 300° nicht verändern. Die Säure ist löslich in heißem Wasser und in Methylalkohol, weniger in Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, wäßrigen Mineralsäuren. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich [Bertheim, B. 44, 3094; D.R.P. 206057, C. 09, I, 968; D.R.P. 231969, C. 11, I, 987]. Durch Nitrieren der Oxanilarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure entsteht 3-Nitrooxanilarsinsäure (fast farblos, kurze Prismen) und aus dieser durch Abspaltung des Oxalsäurerestes die technisch wichtige Nitroarsanilsäure (s. d.) [Bertheim, Bd. 44, 3095; D.R.P. 231969, C. 11, I, 937].

4-Malonyl-aminophenylarsinsäure.

Man erhitzt Arsanilsäure mit Malonsäurediäthylester unter Rückfluß, bis die Säure in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Aether fraktioniert gefällt. Eine Konstitutionsformel findet sich für das Produkt nicht angegeben [D.R.P. 191548, C. 08, I, 780].

4-Benzolsulfonyl-aminophenylarsinsäure.

Benzolsulfonyl-arsanilsäure,



kann aus Arsanilsäure und Benzolsulfochlorid nach Schotten-Baumann bereitet werden, wobei man aber statt Natronlauge zweckmäßig Soda anwendet[1]). Das Natriumsalz der Benzolsulfonylarsanilsäure, auch „Hectin(e)" genannt, ist speziell von französischen Aerzten als Ersatz für Atoxyl gegen Syphilis angewandt worden. Es kann aber

[1]) Anm. d. Verf.

nicht als eine Verbesserung des Atoxyls angesprochen werden, da es wie dieses schädliche Nebenwirkungen, z. B. Taubheit, nach sich ziehen kann. — Hierher gehört auch das „Hectargyre", das eine Kombination von Hectin mit Quecksilber (benzolsulfonyl-arsanilsaures Quecksilber?) sein soll [C. 09, II, 1584]. Ueber Arsenausscheidung nach Behandlung mit Hectin vgl. Blumenthal, Navassart, C. 11, II, 296; Bongrand, C. 12, I, 274.

4-p-Toluolsulfonyl-aminophenylarsinsäure,
$AsO_3H_2 . C_6H_4 . (NH . SO_2 . C_6H_4 . CH_3)$.

Darstellung aus Arsanilsäure und p-Toluolsulfochlorid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion; sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien [Little, Cahen, Morgan, Soc. 95, 1482].

4-Benzoylamino-phenylarsinsäure,
$AsO_3H_2 . C_6H_4 . (NH . CO . C_6H_5)$.

Aus Arsanilsäure und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann; das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Produkt wird durch Auskochen mit Alkohol von Benzoesäure befreit [D.R.P. 191548; C. 08, I, 780].

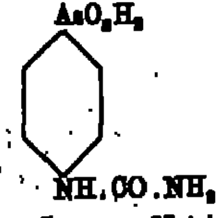
4-Phtalylamino-phenylarsinsäure,
$AsO_3H_2 . C_6H_4 . (NH . CO . C_6H_4 . COOH)$.

Aus Arsanilsäure und Phtalylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge. Es reagiert nur die eine .CO.Cl-Gruppe mit der Arsanilsäure, während die andere zur Carboxylgruppe hydrolysiert wird [D.R.P. 191548; C. 08, I, 780].

ζ) Harnstoffabkömmlinge der 4-Aminoaryl-arsinsäuren.

Die Arsanilsäure und ihre Homologen lassen sich nach den bekannten Methoden in Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Derivate überführen. Diese sind meist gut kristallisierende Körper, leicht löslich in alkalischen Medien, aber schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren, eine Eigenschaft, die ihre Trennung von den stärker basischen Aminoarylarsinsäuren gestattet und die hier besonders wichtig ist, weil die Bildung der Harnstoffe aus den Aminosäuren meist nicht quantitativ verläuft.

4-Carbamino-phenyl-arsinsäure.



Zu einer Lösung von arsanilsaurem Natrium (1 Mol.) in Wasser gibt man Kaliumcyanat in starkem Ueberschuß (5 Mol.) und fügt nach dessen Auflösung Eisessig (4 Mol.) hinzu. Man läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und übersättigt dann mit Salzsäure.

Die — nötigenfalls mittels Impfen — abgeschiedene Carbaminophenylarsinsäure wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet [D.R.P. 213155, C. 09, II, 1025].

Ganz analog verläuft die Darstellung der

4-Carbamino-3-methylphenyl-arsinsäure,

$AsO_3H_2 . C_6H_3(CH_3)NH . CO . NH_2$,

aus 4-Amino-3-methylphenylarsinsäure [loc. cit.].

4-Thiocarbamino-phenylarsinsäure, $AsO_3H_2 . C_6H_4 . (NH . CS . NH_2)$.

Zu wäßriger Rhodanwasserstoffsäure, dargestellt durch Versetzen einer Rhodankaliumlösung mit der berechneten Menge Salzsäure, fügt man so lange Arsanilsäure, als diese sich auflöst. Nun wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand in gleicher Weise noch 2 Stunden weiter erhitzt. Nach dem Erkalten verreibt man mit Wasser, zieht mit Natronlauge aus und fällt das Produkt durch Eingießen des alkalischen Auszuges in überschüssige, wäßrige Salzsäure [loc. cit.].

4-Methylcarbamino-phenylarsinsäure, $AsO_3H_2 . C_6H_4 . (NH . CO . NHCH_3)$.

Man lagert Methylisocyanat, CH_3NCO, an Arsanilsäure an, indem man eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes in der Kälte mit dem Reagens versetzt und 12 Stunden stehen läßt. Auf Zusatz von **überschüssiger** Salzsäure scheidet sich das Harnstoffderivat ab, während unveränderte Arsanilsäure in Lösung bleibt [loc. cit.].

4-Phenylcarbamino-phenylarsinsäure, $AsO_3H_2 . C_6H_4(NH . CO . NHC_6H_5)$.

Eine wäßrige Lösung von arsanilsaurem Natrium bleibt mit Phenylisocyanat unter häufigem Schütteln 12 Stunden bei niederer Temperatur stehen. Hierauf wird mit Äther extrahiert, vom Ungelösten abfiltriert und der Äther abgehoben. Durch Uebersättigen der **wäßrigen** Schicht mit Salzsäure fällt das Produkt aus. Weitere Mengen werden erhalten durch Ausziehen des Ungelösten mit verdünnter warmer Sodalösung, Filtrieren und Ansäuern [loc. cit.].

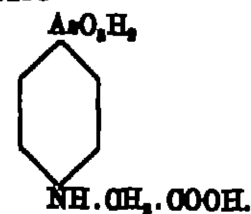
***Symm.* Diphenylharnstoff-p,p'-diarsinsäure,**

$AsO_3H_2 . C_6H_4-NH . CO . NH-C_6H_4AsO_3H_2$.

Man behandelt eine wäßrige Lösung von arsanilsaurem Natrium unter guter Kühlung und energischem Rühren mit einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol. Der entstandene dicke Brei wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Zur Trennung von beigemengter Arsanilsäure löst man in Soda und fällt mit überschüssiger Salzsäure [D.R.P. 191548, C. 08, I, 780].

η) Amino-aryl-arsin-ω-essigsäuren, Arylglycin-arsinsäuren.

p-Phenylglycinarsinsäure



Diese Verbindung kann auf zwei Wegen erhalten werden [D.R.P. 204664, C. 09, I, 224].

1. Man erwärmt Arsanilsäure (7 Teile) mit Cyannatrium (2 Teile), Formaldehyd (2,2 Teile des 40 %igen Präparates) und Wasser (35 Teile) ein bis zwei Stunden im geschlossenen Gefäß im Wasserbade. Nach dem Erkalten versetzt man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure: es scheiden sich Kriställchen ab, die das Nitril der Phenylglycinarsinsäure, die ω-Cyanmethyl-aminophenyl-arsinsäure,

$$AsO_3H_2 . C_6H_4 . (NH . CH_2 . CN),$$

darstellen. Dieses Nitril ist sowohl in wäßriger Salzsäure als auch in Alkalien löslich. Durch Kochen mit Natronlauge wird es zu Phenylglycin-arsinsäure verseift.

2. Man kocht eine wäßrige Lösung von arsanilsaurem Natrium mit überschüssiger (2 Mol.) Chloressigsäure mehrere Stunden unter Rückfluß und übersättigt hierauf zweckmäßig mit Salzsäure. Beim Stehen kristallisiert dann die Phenylglycinarsinsäure aus, während unveränderte Arsanilsäure in Lösung bleibt.

Die Phenylglycinarsinsäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, sowie in alkalischen Medien. In starker Salzsäure ist sie leicht, in verdünnter schwer löslich. Sie stellt das Ausgangsmaterial der für die Bereitung des biologisch sehr interessanten Arseno-phenylglycins (s. d.), in welches sie durch energische Reduktion übergeht.

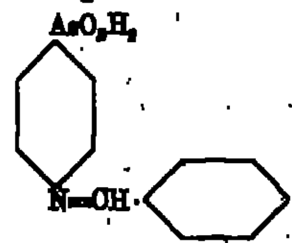
o-Tolylglycin-p-arsinsäure,

$$AsO_3H_2 . C_6H_3(CH_3)NH . CH_2 . COOH,$$

entsteht analog Bildungsweise 2 der Phenylglycin-arsinsäure durch Umsetzung von 4-Amino-3-methylphenyl-arsinsäure mit Chloressigsäure. Das Produkt ist löslich in Alkalien, heißem Wasser, Alkohol, schwer löslich in Salzsäure und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 220° [D.R.P. 212205, C. 09, II, 485].

4) Azomethinverbindungen der p-Amino-phenylarsinsäure.

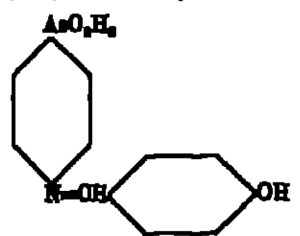
Arsanilsäure (und ihre Homologen) kondensieren sich leicht mit Aldehyden, insbesondere denjenigen der aromatischen Reihe, zu Azomethinverbindungen der allgemeinen Formel:



Man arbeitet in der Weise, daß man die Komponenten zusammenschmilzt oder aber in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung aufeinander wirken läßt, eventuell bei Gegenwart von Kondensationsmitteln. Wird

als ein solches Mineralsäure verwandt, so entstehen häufig statt der freien Azomethinverbindungen deren mineralsaure Salze [D.R.P. 193542, C. 08, I, 999].

p-Oxybenzyliden-arsanilsäure,

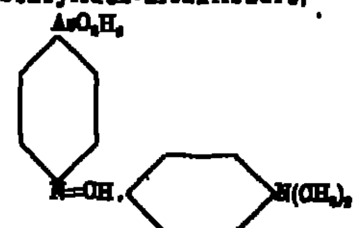


Molekulare Mengen der Komponenten werden bei 140—150° zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze kocht man mit Alkohol aus und erhält das Kondensationsprodukt als gelbes, in Äther unlösliches, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Kristallpulver. In kochendem Wasser löst sich der Körper auf unter Zerfall in die Komponenten, beim Erkalten der Flüssigkeit findet Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte statt, so daß das Kondensationsprodukt sich wieder abscheidet. Mit Mineralsäuren bildet die Verbindung Salze, z. B. das salzsaure Salz,

$$AsO_3H_2 . C_6H_4N = CH . C_6H_4, HCl$$

Diese Salze werden direkt erhalten, wenn man Arsanilsäure und p-Oxybenzaldehyd in konzentrierter, wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart der entsprechenden Säure kondensiert. Sie sind ebenfalls gelb gefärbt und in Wasser leichter löslich als die freie Azomethinverbindung. Infolge Anwesenheit des Arsensäurerestes sind alle diese Körper in Soda leicht löslich; durch konzentrierte Alkalien werden sie hydrolytisch gespalten [loc. cit.].

p-Dimethylamino-benzyliden-arsanilsäure,



Diese Substanz zeigt ähnliche Verhältnisse wie die p-Oxybenzylidenverbindung und wird in analoger Weise erhalten durch Verschmelzen von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Arsanilsäure oder durch Zusammenbringen der Komponenten in wäßrig-mineralsaurer (am besten salzsaurer) Lösung. Die freie Azomethinverbindung sowie ihre Salze sind orangerot gefärbt [loc. cit.].

Dioxybenzyliden-arsanilsäure,

AsO_3H_2

OH

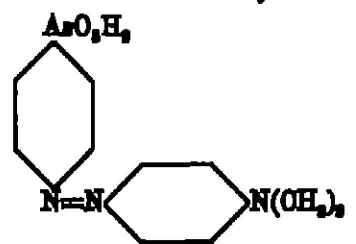
N=CH OH

entsteht durch Kondensation von Resorcylaldehyd mit Arsanilsäure in derselben Weise wie die vorbeschriebenen Azomethinverbindungen und bildet ein lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver [loc. cit.].

ι) Azofarbstoffe aus p-Amino-aryl-arsinsäuren.

Auf die glatte und leichte Diazotierbarkeit der Arsanilsäure und ihrer Homologen ist bereits mehrfach hingewiesen worden. Die in üblicher Weise erhaltenen Diazo-aryl-arsinsäuren sind zu Kupplungsreaktionen sehr geeignet, und zwar lassen sich zur Azofarbstoffbildung die mannigfaltigsten Komponenten, aromatische Basen, Phenole, ihre verschiedenen Substitutionsprodukte und ferner auch solche Verbindungen heranziehen, die, wie Acetessigester und Dihydroresorcin, sog. saure Methylengruppen enthalten. Je nach der Art der Komponente vollzieht sich die Kupplung in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Die gebildeten Farbstoffe fallen entweder direkt aus oder sie können durch Ansäuern gefällt werden, zum Teil endlich werden sie durch Aussalzen isoliert. Manche dieser Azofarbstoffe sind in starken Säuren löslich, alle aber, auch diejenigen, die mit rein basischen Komponenten (wie z. B. β-Naphtylamin) hergestellt sind, lösen sich infolge der Anwesenheit des Arsensäurerestes in Alkalien klar auf, sie bilden wasserlösliche Alkalisalze, die auch in fester Form isoliert werden können [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 3294; D.R.P. 205449, C. 09, I, 600].

Benzolarsinsäure-azo-Dimethylanilin,

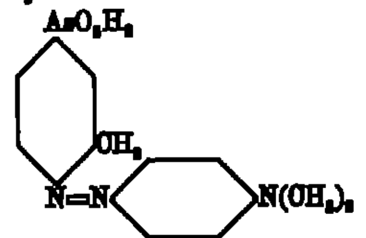


Arsanilsäure wird diazotiert und in salzsaurer Lösung mit Dimethylanilin gekuppelt. Nach mehreren Stunden fällt man den Farbstoff durch Zugabe von überschüssigem Natriumacetat. Zur Reinigung verwandelt man ihn in sein Mononatriumsalz (s. d.) und regeneriert ihn daraus durch Säure. Er bildet ein rotes Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

Das Mononatriumsalz, $C_{14}H_{14}N_3AsO_3HNa + 5\frac{1}{2} H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig löslich und kristallisiert aus heißem Wasser in roten Tafeln.

Das Dinatriumsalz, $C_{14}H_{14}N_3AsO_3Na_2 + 6 H_2O$, entsteht aus dem Mononatriumsalz durch Lösen in 1 Mol Natron und Fällen der stark konzentrierten Lösung mit Alkohol. Rotes Pulver, löslich in 3 Teilen kalten Wassers [Barrowcliff, Pyman, Remfry, Soc. 93, 1898].

3-Methylphenylarsinsäure-azo-Dimethylanilin,

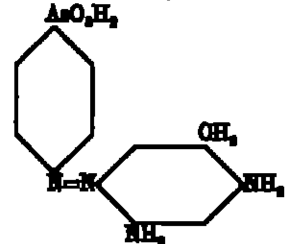


Diazotierte **4-Amino-3-methylphenyl-arsinsäure** wird mit Dimethylanilin sauer gekuppelt. Nach einstündigem Stehen wird der Farbstoff durch Neutralisieren mit Soda abgeschieden; die Reinigung erfolgt über das Mononatriumsalz.

Mononatriumsalz, $C_{15}H_{17}N_3AsO_3HNa + 5 H_2O$, entsteht durch Auflösen der rohen Farbstoffsäure in Natronlauge und Fällen durch Einleiten von Kohlensäure. Rotes, kristallinisches Pulver, mäßig leicht löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Wasser.

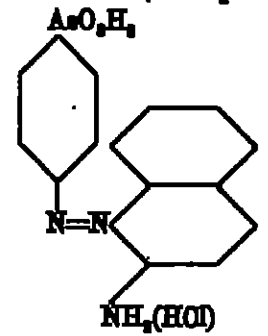
Dinatriumsalz, $C_{15}H_{16}N_3AsO_3Na_2 + 4 H_2O$, aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung mit Alkohol gefällt, bildet ein rotes Pulver, löslich in 3 Teilen kalten Wassers [Bes. 98, 1899].

Benzolarsinsäure-azo-m-Toluylendiamin,



Dieser Farbstoff entsteht als dunkelroter Niederschlag, wenn man diazotierte Arsanilsäure mit m-Toluylendiamin in schwach salzsaurer Lösung kuppelt. Zur Reinigung wird er in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt [D.R.P. 205449, C. 09, I, 600]. Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man **4-Nitrosophenylarsinsäure** (s. d.) nach der Reaktion von **Bamberger** [B. 28, 1218] mit Hydroxylamin zum **Antidiazot** kondensiert und letzteres mit m-Toluylendiamin kuppelt [**Karrer**, B. 45, 2360 ff.].

Benzolarsinsäure-azo-β-Naphtylamin,



Diazotierte Arsanilsäure wird in salzsaurer Lösung mit β-Naphtylamin gekuppelt. Der Farbstoff fällt sofort als roter, kristallinischer Niederschlag aus; er ist in Soda mit tiefroter Farbe spielend löslich [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 3297]. Nimmt man die Kupplung bei Gegenwart von Natriumacetat vor, so entsteht die salzsäurefreie Verbindung. Die Bildung dieses Farbstoffs haben Lockemann und Paucke [C. 08, II, 1542; vgl. auch C. 09, I, 949] benutzt, um im Harn von Patienten, die mit Natriumarsanilat (Atoxyl) behandelt waren, das letztere nachzuweisen und abzuscheiden; durch Wägung des Farbstoffniederschlags, besser durch Bestimmung seines Arsengehaltes, ließ sich die Methode zu einer quantitativen ausgestalten.

Benzolarsinsäure-azo-Phenol, $AsO_3H_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$.

Diazotierte Arsanilsäure wird mit Phenol in natronalkalischer Lösung gekuppelt. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird der Farbstoff abgeschieden; die Reinigung erfolgt über das Mononatriumsalz. Er bildet dann ein hellrotes Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien.

Mononatriumsalz, $C_{12}H_9ON_2AsO_3HNa + 2\frac{1}{2}H_2O$. Entsteht durch Auflösen der rohen Farbstoffsäure in 2 Mol. Natronlauge und Sättigen mit Kohlensäure. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in gelben Tafeln ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem wenig löslich sind.

Dinatriumsalz, $C_{12}H_9ON_2AsO_3Na_2 + 3H_2O$. Darstellung aus dem Mononatriumsalz durch Lösen in 1 Mol. Natron, Konzentrieren und Fällen mit Alkohol; leicht löslich in kaltem Wasser [Soc. 93, 1896].

3-Methylphenylarsinsäure-azo-phenol,

$AsO_3H_2.C_6H_3(CH_3)N:N.C_6H_4.OH$.

4-Amino-3-methylphenylarsinsäure wird diazotiert und natronalkalisch mit Phenol gekuppelt. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung fällt das Mononatriumsalz aus, aus dem man durch Lösen in heißem Wasser und Ansäuern mit Essigsäure die freie Farbstoffsäure als kristallinischen Niederschlag erhält.

Das schon erwähnte Mononatriumsalz, $C_{13}H_{11}ON_2AsO_3HNa + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig, in heißem mäßig löslich und kristallisiert daraus in Blättchen.

Das Dinatriumsalz, $C_{13}H_{11}ON_2AsO_3Na_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$, entsteht aus dem Mononatriumsalz durch Lösen in der berechneten Menge Natronlauge und Fällen mit Alkohol. Löslich in 3 Teilen kalten Wassers [Soc. 93, 1896].

Benzolarsinsäure-azo-β-Naphtol, $AsO_3H_2.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$.

Diazotierte Arsanilsäure wird natronalkalisch mit β-Naphtol gekuppelt und der Farbstoff durch Salzsäure abgeschieden. Die Reinigung erfolgt über das Mononatriumsalz.

Mononatriumsalz, $C_{16}H_{11}ON_2AsO_3HNa + 5H_2O$. Wird durch Fällen einer Lösung des rohen Farbstoffs in 2 Mol Alkali mit Kohlensäure erhalten; es ist auch in heißem Wasser nur wenig löslich.

Dinatriumsalz, $C_{16}H_{11}ON_2AsO_3Na_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$, dunkelrotes Pulver, leicht löslich in Wasser [Soc. 93, 1897].

Weiteres über Azofarbstoff-arsinsäuren, sowie über mittels Arsanilsäure hergestellte Dis- und Polyazofarbstoffe siehe D.R.P. 212018, C. 09, II, 487; D.R.P. 212304, C. 09, II, 769; D.R.P. 216223, C. 09, II, 2106; D.R.P. 223068, C. 10, I, 2001.

α) Alkylierte p-Amino-aryl-arsinsäuren.

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, kann man die fertigen Amino-aryl-arsinsäuren alkylieren. Ein anderer Weg erscheint jedoch, soweit es sich um Glieder der *para*-Reihe handelt, einfacher. Wie früher gezeigt, lassen sich Alkylamino-aryl-arsinoxyde (s. d.) durch direkte Synthese leicht erhalten, indem man Arsentrichlorid auf alkylierte Arylamine einwirken läßt, z. B.:

$$\underset{N(CH_3)_2}{\bigcirc} + AsCl_3 = \overset{AsCl_2}{\underset{N(CH_3)_2,\ HCl}{\bigcirc}} \xrightarrow{(Alkali)} \overset{AsO}{\underset{N(CH_3)_2}{\bigcirc}}$$

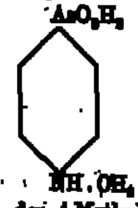
Die bequemste Darstellungsweise der alkylierten p-Amino-aryl-arsinsäuren besteht daher in der Oxydation der entsprechenden, leicht zugänglichen Arsinoxyde:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4AsO + O + H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4AsO_3H_2.$$

Diese Oxydation ist früher in wäßriger Lösung bzw. Suspension mittels roten Quecksilberoxydes bewerkstelligt worden [Michaelis, A. 320, 295; 325]. Die Ausbeuten waren jedoch bei diesem Verfahren nur geringe. Weit glatter verläuft der Prozeß, wenn man die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge vornimmt [Michaelis, B. 41, 1514; D.R.P. 200065, C. 08, II, 390]. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure kann dann die gebildete Arsinsäure abgeschieden werden; in anderen Fällen, namentlich wenn die Arsinsäure leicht löslich ist, versetzt man mit der zur Bindung des Alkalis gerade erforderlichen Menge Salzsäure, dampft zur Trockne und entzieht dem Rückstand das Reaktionsprodukt mit einem passenden Lösungsmittel, meist Alkohol.

Die alkylierten Amino-aryl-arsinsäuren sind gut kristallisierende Substanzen, die in Alkalien und Mineralsäuren, und zwar bereits in verdünnten, leicht löslich sind.

4-Monomethylamino-phenylarsinsäure



Darstellung durch Oxydation des 4-Methylamino-phenylarsinoxyds (s. d.) mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Natronlauge. Zur Isolierung macht man

schwach salzsauer, dampft zur Trockne, extrahiert mit absolutem Alkohol und fällt mit Petroläther. Schmale Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen; leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, kalter verdünnter Essigsäure. Die Säure zersetzt sich bei 190° unter Schwärzung und Aufschäumen [Mroeskowski, Diss., Rostock 1910, S. 80]. Die neutralisierte wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag des Silbersalzes, $CH_3 . NH . C_6H_4AsO_3Ag_2$; dasselbe bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, löslich in Ammoniak, sowie in Salpetersäure, das sich am Lichte dunkel färbt.

4-Dimethylamino-phenylarsinsäure, $AsO_3H_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Man oxydiert 4-Dimethylamino-phenyl-arsinoxyd in wäßriger Suspension mit rotem Quecksilberoxyd; aus dem eingeengten Filtrat kristallisiert die Säure rein aus, aber nur in geringer Menge [Michaelis, A. [illegible], 296]. Eine weit bessere Ausbeute erzielt man durch Behandeln des Arsinoxydes mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali; nach vollzogener Oxydation wird die Arsinsäure durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Es ist nicht einmal nötig, von reinem, isoliertem Arsinoxyd auszugehen. Man gießt einfach das durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Arsentrichlorid erhaltene rohe Dimethylaminophenyldichlorarsin (s. d.) in Natronlauge, entfernt unverändertes Dimethylanilin durch Ausschütteln mit Petroläther, oxydiert die alkalische Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd und fällt mit Essigsäure. Endlich entsteht Dimethylaminophenylarsinsäure auch durch Erhitzen von Arsanilsäure mit Dimethylsulfat [Michaelis, B. 41, 1514—1515; D.R.P. 200065, C. 08, II, 360].

Die Dimethylamino-phenylarsinsäure bildet lange schmale Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen und sich beim Erhitzen unter Schwärzung zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, leichter in den heißen Flüssigkeiten, noch leichter in heißer verdünnter Essigsäure, aus der sie besonders gut kristallisiert; sie ist ferner leicht löslich in Alkalien und in Mineralsäuren.

Das Mononatriumsalz, $(CH_3)_2 . N . C_6H_4AsO_3HNa + 5 H_2O$, kristallisiert aus einer Lösung der Säure in Wasser und der berechneten Menge Soda in glänzenden Blättchen [M., loc. cit.].

Weitere Dialkylamino-aryl-arsinsäuren.

Tabelle 11.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
4-Dimethylamino-2-brom-phenylarsinsäure Benzolring: AsO_3H_2 (1), Br (2), $N(CH_3)_2$ (4)	Zers. bei [illegible]°	Aus dem Arsinoxyd durch Oxydation mit HgO oder besser mit H_2O_2 bei Gegenwart von Alkali	Mroeskowski, Diss., Rostock 1910, S. 87
4-Dimethylamino-3-methylphenylarsinsäure Benzolring: AsO_3H_2 (1), CH_3 (3), $N(CH_3)_2$ (4)	Zers. bei 176°	Analog	Michaelis, A. [illegible], 295; Mroeskowski, Diss., S. 54

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
4-Dimethylamino-3-methyl-?-nitro-phenylarsinsäure $(CH_3)_2N.C_6H_2(CH_3)(NO_2).AsO_3H_2$	Zers. bei 206°	Durch Erhitzen von 4-Dimethyl amino-3-methyl-phenylarsinsäure mit HNO_3 (D 1,2) auf 150° im Rohr	Mroczkowski, Diss., S. 55
4-Dimethylamino-2-methyl-phenylarsinsäure (Strukturformel: AsO_3H_2, CH_3, $N(CH_3)_2$)	Zers. bei 225°	Aus dem Arsinoxyd durch Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart von Alkali	Ebenda, S. 48
4-Dimethylamino-2-methyl-?-nitro-phenylarsinsäure $(CH_3)_2N.C_6H_2(CH_3)(NO_2).AsO_3H_2$	Verpufft	Aus der 4-Dimethylamino-2-methyl-phenylarsinsäure durch Erhitzen mit HNO_3 (D 1,2) im Rohr auf 150°	Ebenda, S. 49
4-Dimethylamino-2,5-dimethyl-phenylarsinsäure (Strukturformel: AsO_3H_2, CH_3, CH_3, $N(CH_3)_2$)	Zers. bei 216°	Aus dem Arsinoxyd durch Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart von Alkali	Ebenda, S. 60
2-Dimethylamino-naphtyl-?-arsinsäure $(CH_3)_2N.C_{10}H_6.AsO_3H_2$	Zers. bei 309°	Analog	Ebenda, S. 67
4-Dimethylamino-naphtyl-arsinsäure (Strukturformel: AsO_3H_2, $N(CH_3)_2$)	Zers. bei 192°	Analog	Ebenda, S. 64

λ) Oxy-aryl-arsinsäuren (Phenol-arsinsäuren).

Wie die Amino-aryl-arsinsäuren, so können auch gewisse Oxy-aryl-arsinsäuren durch die direkte Synthese der **Arsenierung** erhalten werden: man erhitzt das entsprechende Phenol mit Arsensäure, je nach Umständen auf 140—170° und isoliert aus der Schmelze die gebildete Arsinsäure in geeigneter Weise [D.R.P. 205616, C. 09, I, 807]. Der Arsensäurerest tritt in die *para*-**Stellung zur Hydroxylgruppe**: es folgt dies unter anderem daraus, daß die durch Arsenierung von Phenol gebildete Phenolarsinsäure identisch ist mit derjenigen, die man aus der *para*-Aminophenylarsinsäure in gleich zu besprechender Weise erhält.

Häufiger als durch Arsenierung stellt man die Oxy-aryl-arsinsäuren aus den entsprechenden Amino-aryl-arsinsäuren dar. Wie mehrfach erwähnt, lassen diese sich glatt diazotieren; es gelingt nun in vielen Fällen[1]), die **Diazo-aryl-arsinsäuren** durch „Verkochen" in wäßriger, salz- oder schwefelsaurer Lösung in **Phenol-arsinsäuren** überzuführen. Diese kristallisieren beim Erkalten der — nötigenfalls eingeengten — Flüssigkeit aus; andernfalls isoliert man sie in Form geeigneter Salze oder derart, daß man die (salzsaure) Lösung zur Trockne bringt und die Arsinsäure mit einem Lösungsmittel extrahiert. — In gewissen Fällen ist auch die **Aminogruppe** der Amino-aryl-arsinsäuren **leicht beweglich**, z. B. wenn Nitrogruppen zu ihr in *ortho-* (oder *para-*)Stellung stehen; derartige Amino-arsinsäuren gehen durch bloßes **Erwärmen mit Alkalilauge** in die entsprechenden Oxysäuren über, wobei die Amidogruppe in Form von Ammoniak abgespalten wird:

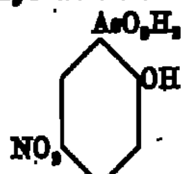
$$(NH_2)(NO_2)C_6H_3 . AsO_3H_2 + H_2O = (OH)(NO_2) . C_6H_3AsO_3H_2 + NH_3.$$

Endlich ist es bekannt, daß die Phenoläther in ihrem Verhalten den Kohlenwasserstoffen nahestehen. Daher können **Arsinsäuren der Phenoläther** nach den gleichen Methoden erhalten werden, wie die Arsinsäuren mit Kohlenwasserstoffrest (s. d.). Man geht also vom **tertiären Arsin** aus und verwandelt es in das **primäre Chlorarsin**, aus welchem dann durch geeignete Oxydation die Arsinsäure entsteht:

$$[(CH_3 . O)C_6H_4]_3As \xrightarrow{(+ AsCl_3)} AsCl_2 . C_6H_4 . O . CH_3 \xrightarrow{+ 2H_2O + O} AsO_3H_2 . C_6H_4 . O . CH_3$$

Ortho-Reihe
$(AsO_3H_2 : OH = 1 : 2)$.

2-Oxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure,



Man erwärmt 2-Amino-5-nitro-phenyl-arsinsäure (s. d.) mit starker Kalilauge auf 90—95°, wobei Ammoniak entwickelt wird. Die Operation gilt als beendigt, wenn Diazotierungs- und Kupplungsvermögen der Flüssigkeit verschwunden sind. Durch passende Neutralisation mit Salz-

[1]) Nicht in allen; vgl. das Verhalten der halogenierten p-Amino-phenyl-arsinsäuren.

säure läßt sich das Reaktionsprodukt als **Monokaliumsalz**, oder aber, durch Zugabe von mehr Salzsäure, als **freie Säure** isolieren, die sich aus Wasser in diamantglänzenden, hell bernsteingelben, derben Kristallen ausscheidet[1]). Diese sind schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Aether. In alkalischen Mitteln lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Sm. 247—248° unter Zersetzung. Wird die Verbindung durchgreifend reduziert, z. B. mit Natriumhydrosulfit, so entsteht, unter gleichzeitigem Uebergang des Arsensäurerestes in die Arseno- und der Nitrogruppe in die Aminogruppe, **2,2′-Dioxy-5,5′-diamino-arsenobenzol** (s. d.), dessen **Dichlorhydrat** isomer ist mit dem Heilmittel **Salvarsan** (**Benda**, B. 44, 3295—3297).

Monokaliumsalz, $(NO_2)(OH).C_6H_3AsO_3HK + H_2O$. Bildung siehe oben. Kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in **kaum gefärbten** Nadeln oder Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen.

Dikaliumsalz, $(NO_2)(OH)C_6H_3AsO_3K_2$. Man löst das Mononatriumsalz in der erforderlichen Menge Kalilauge und fällt mit Alkohol; **gelbe**, verfilzte Nadeln [loc. cit.].

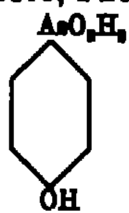
2-Oxy-3,5-dinitro-phenyl-arsinsäure, $OH.C_6H_2(NO_2)_2AsO_3H_2$.

Zur Darstellung nitriert man 2-Oxy-5-nitro-phenylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure bei niederer Temperatur und gießt dann auf Eis. Die nach längerem Stehen ausgeschiedene Dinitrosäure wird aus heißem Wasser umkristallisiert und schmilzt dann bei 237°. Ihre Lösung in Lauge ist noch weit intensiver (bis orange) gefärbt, als die der Mononitro-Verbindung; „sie unterscheidet sich von der letzteren außerdem in charakteristischer Weise dadurch, daß sie durch Zusatz von wenig Hydrosulfit sich zunächst tiefrot färbt (Bildung der **Nitro-amino-oxyverbindung**?) und erst bei Zusatz von überschüssigem Hydrosulfit beim Erwärmen heller wird, während die Mononitro-Verbindung fast sofort entfärbt wird und die erwähnte Farbreaktion nicht gibt" [**Benda**, B. 44, 3296]. (Vgl. das analoge Verhalten der **isomeren 4-Oxy-3,5-dinitro-phenylarsinsäure** im Vergleich zur **4-Oxy-3-nitro-phenylarsinsäure**).

Para-Reihe
$(AsO_3H_2 : OH = 1 : 4)$.

4-Oxyphenyl-arsinsäure, Phenol-p-arsinsäure,

AsO_3H_2



OH

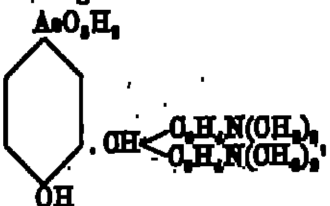
Die Arsenierung des Phenols verläuft derart, daß man molekulare Mengen von Phenol und Arsensäure mehrere Stunden unter Rühren und Rückfluß auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf-

[1]) Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotiertes Nitro-aminophenol ($NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$) [D.R.P. 250 264, C. 12, II, 888].

genommen, vom Ungelösten abfiltriert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Dem Rückstand entzieht man die Arsinsäure durch Aceton und reinigt sie durch Kristallisation aus Eisessig [D.R.P. 205616, C. 09, I, 807]. — Bequemer ist die Darstellung aus Arsanilsäure. Diese wird in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol. Natriumnitrit diazotiert und die nötigenfalls filtrierte Diazolösung bei ca. 70° verkocht. Zweckmäßig isoliert man das Reaktionsprodukt in Form des gut kristallisierenden Mononatriumsalzes; zu diesem Ende fällt man aus der heißen Lösung die Schwefelsäure mittels Bariumkarbonat, saugt vom Bariumsulfat ab, versetzt das Filtrat, falls es bariumhaltig ist, mit ein wenig Natriumsulfat und engt unter Zusatz von Tierkohle zur Kristallisation ein [Bertheim, B. 41, 1854; D.R.P. 205449, C. 09, I, 600; D.R.P. 223796, C. 10, II, 517]. Man kann auch in salzsaurer Lösung diazotieren, die Lösung zur Trockne dampfen und aus dem Rückstande die freie Phenolarsinsäure durch Extraktion mit Aceton gewinnen [Barrowcliff, Pyman, Remfry, Soc. 93, 1895][1]).

Die p-Oxyphenylarsinsäure kristallisiert in Prismen, die bei 173 bis 174° schmelzen [Soc. 93, 1895 ist 170—174° angegeben]. Sie sind auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, weniger in kaltem Aceton; in Aether und Essigester lösen sie sich nur sehr wenig.

Die wäßrige Lösung der Phenol-arsinsäure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; auf Zusatz von Bromwasser entsteht unter Abstoßung des Arsensäurerestes Tribromphenol. Versucht man, Diazoverbindungen mit Phenol-arsinsäure zu kuppeln, so tritt die Azogruppe in *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe unter Abspaltung des Arsensäurerestes; dieses Verhalten, das dem der p-Oxybenzoesäure entspricht, ist um so auffälliger, als andererseits die Oxyphenylarsinsäure sich mit Tetramethyl-diamino-benzhydrol glatt kondensieren läßt zu der Leukoverbindung



die dann weiter zum Farbstoff oxydiert werden kann [Benda, B. 44, 3449].

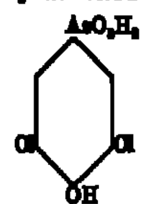
Mononatriumsalz, $OH.C_6H_4AsO_3HNa$. Darstellung aus Arsanilsäure siehe oben. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; es bildet dann verfilzte, weiße Nädelchen, die sich in Wasser

[1]) Eine weitere Darstellungsmethode besteht in der Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotiertes p-Aminophenol [D.R.P. 250264, C. 12, II, 888].

leicht mit neutraler Reaktion lösen und meist $2\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser enthalten. Durch Trocknen bei 100° wird das **wasserfreie** Salz erhalten [**Bertheim**, B. 41, 1854].

Die Atomgruppierung $OH.C_6H_4As$ ist biologisch wichtig geworden, weil sie nach **Ehrlich** eine gewisse **spirillozide Wirkung** ausübt. Dies wurde die Veranlassung, zahlreiche Derivate der p-Oxyphenylarsinsäure und insbesondere deren **Reduktionsprodukte** herzustellen und biologisch zu erproben, um so eine Verbindung mit **maximaler Wirkung auf die Parasiten**, aber von **minimaler Schädlichkeit für den infizierten Organismus** herauszusuchen. Ein solcher Stoff wurde schließlich in dem salzsauren **3,3'-Diamino-4,4-dioxy-arsenobenzol** (Salvarsan) (s. d.) gefunden [vgl. **Ehrlich, Bertheim**, B. 45, 756].

3,5-Dichlor-4-oxy-phenylarsinsäure,

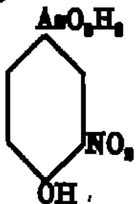


Man läßt Natriumhypochlorit auf 4-oxyphenylarsinsaures Natrium einwirken. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt ein Gemisch aus der gechlorten Arsinsäure und Trichlorphenol aus, aus welchem Aether nur das letztere herauslöst. Die Säure bildet Prismen, die in Methylalkohol leicht, in Wasser wenig löslich sind und sich bis 260° nicht verändern [D.R.P. 235430, C. 11, II, 172—173]. Biologisches Verhalten: **Ehrlich-Hata**, Chemotherapie der Spirillosen, S. 19.

3,5-Dibrom-4-oxyphenylarsinsäure, $OH.C_6H_2(Br)_2.AsO_3H_2$, entsteht analog wie die Dichlorverbindung durch Behandeln von 4-oxyphenylarsinsaurem Natrium mit Natriumhypobromit, Ansäuern mit Salzsäure und Ausziehen des nebenher gebildeten Tribromphenols mit Aether [loc. cit.].

3,5-Dijod-4-oxy-phenylarsinsäure, $OH.C_6H_2(J)_2.AsO_3H_2$. Man behandelt p-Oxyphenylarsinsäure bei Wasserbadtemperatur mit naszierendem Jod, wie man es durch Wechselwirkung von Jodkalium mit Kaliumjodat bei Gegenwart von Schwefelsäure erhält. Dabei scheidet sich die Dijod-oxy-phenylarsinsäure in quantitativer Ausbeute ab. Sie verändert sich nicht bis 260°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Abspaltung von Jod ein [loc. cit.].

3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure,



Diese Verbindung kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Entweder man geht von der p-Oxyphenyl-arsinsäure bzw. deren Mono-

natriumsalz aus, rührt dies unter Kühlung in konzentrierte Schwefelsäure ein und nitriert mit der theoretischen Menge Salpetersäure bei 0°; beim Eingießen in Wasser kristallisiert dann die Nitrosäure aus [Benda, Bertheim, B. 44, 3446; D.R.P. 224953, C. 10, II, 701—702]. Oder man erhitzt die 3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure (s. d.) mit starker Kalilauge auf dem Wasserbade, wobei die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird; die Reaktion ist beendet, wenn Diazotierungs- und Kupplungsvermögen der Masse verschwunden sind. Durch Verdünnen mit Eis und fraktionierte Fällung mit Salzsäure läßt sich dann die Nitrophenol-arsinsäure abscheiden [Benda, B. 44, 3451; D.R.P. 235141, C. 11, II, 115].

Die 3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure kristallisiert aus Wasser in fast weißen, ährenartigen Gebilden oder in derben, bernsteinfarbenen Prismen, die sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzen. Die Säure bildet mit Alkalien drei Reihen von Salzen, die man durch Lösen in der erforderlichen Menge Alkalilauge und Fällen mit Alkohol erhält. Das Mononatriumsalz ist hellgelb und reagiert sauer, das Dinatriumsalz ist orangefarben, von neutraler Reaktion, das Trinatriumsalz endlich, das auf Lackmus alkalisch, auf Phenolphtalein neutral reagiert, tritt in zwei Formen, einer orangefarbenen und einer roten (aci-?) Form auf, die sich ineinander überführen lassen [Benda, Bertheim, loc. cit.].

Die Nitrophenol-arsinsäure ist ein technisch sehr wichtiges Produkt, denn bei energischer Reduktion geht sie in 3,3′-Diamino-4,4′-dioxy-arsenobenzol, die Base des Heilmittels Salvarsan, über [vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 757].

p-Toluolsulfosäure-ester der 4-Oxy-3-nitro-phenylarsinsäure, $(CH_3C_6H_4SO_2.O)C_6H_3(NO_2)AsO_3H_2$.

Man behandelt Nitrophenolarsinsäure in sodaalkalischer Lösung mit p-Toluolsulfochlorid. Das mit Säure ausgefällte Rohprodukt enthält noch Ausgangsmaterial, von dem es durch geeignete Kristallisation aus sehr viel heißem Wasser getrennt wird. Silberglänzende Blättchen, Sm. 171° nach vorherigem Erweichen. Der Ester wird sehr leicht verseift; in Bikarbonat löst er sich zwar farblos, in kaustischem Alkali aber sofort mit gelber Farbe, die alsbald gelborange wird und von einer alkalischen Lösung der freien Säure nicht zu unterscheiden ist.

3,5-Dinitro-4-oxy-phenylarsinsäure,

$$C_6H_2(AsO_3H_2)^{1}(NO_2)_2^{3,5}(OH)^{4}$$

4-Oxyphenyl-arsinsaures Natrium wird in konzentrierte Schwefelsäure eingerührt, worauf man mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure bei + 15 bis + 20° nitriert. Nach dem Eingießen in Wasser kristallisiert die Dinitrosäure in kleinen,

gelblichen, rautenförmigen Platten [Benda, Bertheim, B. 44, 3448; D.R.P. 224953, C. 10, II, 701—703]. Dieselbe Verbindung kann man auch aus der 3,5-Dinitro-4-amino-phenyl-arsinsäure erhalten, wenn man sie mit 10%iger Kalilauge erhitzt; die Aminogruppe wird dabei in Form von Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt [Benda, B. 45, 53].

Die Dinitrophenol-arsinsäure verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Ihre wäßrige Lösung ist weit intensiver gefärbt als die der Mononitro-säure. Neben letzterer läßt sie sich dadurch erkennen, daß man zur alkalischen Lösung ein wenig Natriumhydrosulfit fügt: ein Farbenumschlag nach Dunkelrot (Bildung von Nitro-amino-Verbindung?) zeigt die Anwesenheit von Dinitroverbindung an.

4-Acetoxy-phenylarsinsäure, $CH_3CO.OC_6H_4AsO_3H_2$.

Phenol-arsinsäure wird mit Essigsäureanhydrid, dem ein wenig konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist, gekocht. Die ausgeschiedene Substanz wäscht man mit Ligroin und kristallisiert aus Aceton um. Man erhält Nadeln, die bis 250° nicht schmelzen. In kaltem Wasser sind sie sehr leicht löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aceton.

Das Mononatriumsalz, $C_2H_3O.OC_6H_4AsO_3HNa + 3H_2O$, kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind [Barrowcliff, Pyman, Remfry, Soc. 93, 1895].

4-Methoxy-phenylarsinsäure, Anisylarsinsäure, $CH_3O.C_6H_4AsO_3H_2$. Man führt das 4-Methoxy-phenyldichlorarsin (s. d.), $CH_3.O.C_6H_4AsCl_2$, durch Chlor in das Tetrachlorid über und löst dieses in Wasser, oder man behandelt das Dichlorarsin gleich bei Gegenwart von Wasser mit Chlor; aus der Lösung kristallisiert dann beim Erkalten die Anisyl-arsinsäure aus. Die so erhaltenen Präparate sind jedoch ein wenig Chlor-haltig; ein Chlor-freies Produkt erzielt man durch Oxydation des Dichlorarsins in Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd; die reine Verbindung schmilzt bei 203°. Das Silbersalz,

$$CH_3O.C_6H_4.AsO_3Ag_2,$$

fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als weißer Niederschlag aus [Michaelis, Weitz, B. 20, 51; M., A. 320, 299].

4-Methoxy-phenylarsinsäure-anhydrid, $CH_3.O.C_6H_4.AsO_2$, resultiert durch mehrstündiges Trocknen der Anisyl-arsinsäure bei 190—200°; bei höherem Erhitzen schmilzt es im Gegensatz zur Säure nicht. Durch Kochen mit Wasser wird es wieder hydratisiert [Michaelis, Weitz, B. 20, 52].

4-Aethoxy-phenylarsinsäure, Phenetyl-arsinsäure,

$$C_2H_5O.C_6H_4AsO_3H_2.$$

Diese Verbindung wird analog der vorstehenden erhalten, indem man Phenetyldichlorarsin, $C_2H_5O.C_6H_4AsCl_2$, bei Gegenwart von Wasser in der Wärme mit Chlor behandelt [Michaelis, A. 320, 300]. Man kann die Säure auch in sehr bequemer Weise darstellen, wenn man p-Amino-phenylarsinsäure in absolutem Alkohol mit Aethylnitrit diazotiert und verkocht; es wird dabei also die Diazogruppe durch die Aethoxygruppe ersetzt [Bertheim, B. 41, 1854]. Die Substanz bildet weiße Prismen aus Wasser. Den Schmelzpunkt gibt Michaelis zu 209—210° an; dagegen beobachtete Bertheim, daß der Schmelzpunkt infolge Anhydrisierung der Säure je nach der Art des Erhitzens bedeutend variiert; bei möglichst schnellem Erhitzen schmolz die Substanz bei 183° unter Aufsieden und unmittelbar darauffolgendem kristallinischem Wiedererstarren; ein zweites Schmelzen dieser Masse trat bis 245° nicht ein.

Phenylglycol-p-arsinsäure, Phenoxy-essig-arsinsäure,

$$COOH.CH_2.OC_6H_4AsO_3H_2.$$

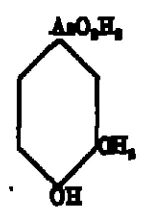
Man erhitzt p-oxyphenyl-arsinsaures Natrium in konzentrierter wäßriger Lösung mit 2 Mol Chloressigsäure und 3½—4 Mol Natriumhydroxyd mehrere Stunden unter Rückfluß. Hierauf wird abgekühlt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das Reaktionsprodukt abscheidet; es kann aus Wasser oder Eisessig umkristallisiert werden. Spießige Kriställchen oder Täfelchen, die in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol löslich, in Aether, Benzol fast unlöslich sind; sie sintern oberhalb 150° und verkohlen bei höherer Temperatur. Mit Alkalien und deren Karbonaten bildet die Säure leicht lösliche Salze [D.R.P. 216270, C. 09, II, 2105].

Phenylthioglycol-p-arsinsäure, $COOH.CH_2.SC_6H_4.AsO_3H_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung geht man von der Arsanilsäure aus, diazotiert dieselbe und führt sie durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat bei Gegenwart von Soda zunächst in den Xanthogensäureester der Thiophenolarsinsäure, $C_2H_5O.CS.SC_6H_4AsO_3H_2$ über, der durch Erwärmen mit Alkali zur freien Thiophenolarsinsäure aufgespalten wird. Die letztere wird nicht isoliert, sondern durch Zugabe von Chloressigsäure und einer passenden Alkalimenge, sowie weiteres Erhitzen gleich in die Phenylthioglycol-arsinsäure übergeführt, die man durch Ansäuern der eingeengten Flüssigkeit abscheidet und aus Wasser wiederholt umkristallisiert. Sie bildet dann gelbliche Nädelchen, die beim Erhitzen über 170° sintern und bei etwa 187° unter Zersetzung schmelzen [D.R.P. 216270, C. 09, II, 2105].

Homologe der 4-Oxyphenyl-arsinsäure.

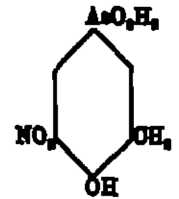
4-Oxy-3-methylphenyl-arsinsäure, *ortho*-Kresol-arsinsäure,



Die Säure entsteht in direkter Synthese durch Arsenierung von o-Kresol bei 140°. Die erkaltete Schmelze wird mit Soda extrahiert und der Auszug mittels Aether von o-Kresol befreit. Man filtriert, macht mit Salzsäure kongosauer, dampft im Vakuum zur Trockne und entzieht dem Rückstand das Reaktionsprodukt mit Aceton [D.R.P. 205616, C. 09, I, 807]. Bequemer ist die Darstellung aus 4-Amino-3-methylphenyl-arsinsäure, die man in schwefelsaurer Lösung diazotiert; die Diazolösung wird darauf bei Gegenwart von etwas Tierkohle durch Einleiten von Wasserdampf verkocht. Aus der eingeengten Flüssigkeit scheidet sich die o-Kresolarsinsäure in kristallisierter Form ab. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, Holzgeist, Alkohol, Aceton, Eisessig, fixen und kohlensauren Alkalien. Aus Wasser kristallisiert sie in kräftigen, weißen Säulen und Nadeln, die 1 Mol Kristallwasser enthalten und bei 160° schmelzen; der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 222° [Benda, Kahn, B. 41, 1676].

Das Mononatriumsalz, $OH.C_6H_3(CH_3)AsO_3HNa + 2 H_2O$, kristallisiert aus Wasser in Platten, die in 4 Teilen kalten Wassers mit neutraler Reaktion löslich sind; es ist in Alkohol wenig löslich [Barrowcliff, Pyman, Remfry, Soc. 93, 1896].

4-Oxy-3-methyl-5-nitro-phenylarsinsäure, Nitro-o-kresolarsinsäure,



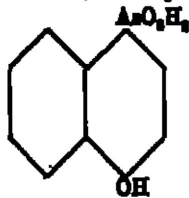
Die Verbindung wird analog der Nitrophenol-arsinsäure erhalten, indem man entweder die o-Kresolarsinsäure in konzentrierter Schwefelsäure mit 1 Mol Salpetersäure nitriert [**Benda**, **Bertheim**, B. 44, 3448; D.R.P. 224953, C. 10, II, 701—703], oder aber die **4-Amino-3-methyl-5-nitro-phenylarsinsäure** mit starker Alkalilauge erhitzt [**Benda**, B. 44, 3450; D.R.P. 235141, C. 11, II, 115]. Die Nitrokresol-arsinsäure bildet schwach gelbliche Blättchen oder Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich als Nitrophenol-arsinsäure, der sie in ihrem übrigen Verhalten sehr ähnlich ist.

4-Acetoxy-3-methylphenyl-arsinsäure, $CH_3CO.OC_6H_3(CH_3)AsO_3H_2$, wird analog der Acetoxy-phenylarsinsäure (s. d.) durch Kochen von o-Kresolarsinsäure mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Nadeln aus Aceton, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol; Sm. 164—166°. Das **Mononatriumsalz**, $CH_3CO.OC_6H_3(CH_3)AsO_3HNa + 4H_2O$, bildet Nadeln, die in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich sind, während sie sich in Alkohol nur wenig lösen [**Barrowcliff**, **Pyman**, **Remfry**, Soc. 93, 1896].

4-Oxy-2-methylphenylarsinsäure, *meta*-**Kresol-arsinsäure**, $OH.C_6H_3(CH_3)AsO_3H_2$.

Man verschmilzt m-Kresol mit Arsensäure; die Arsenierung erfolgt in diesem Falle erst bei ca. 170°. Das Produkt sintert bei 160° und schmilzt bei 183—185° unter Zersetzung; in seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es denjenigen der isomeren o-Kresolarsinsäure [D.R.P. 205616, C. 09, I, 807].

4-Oxynaphtyl-1-arsinsäure, **α-Naphtol-arsinsäure**.



α-Naphtylamin-arsinsäure wird bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Natriumnitrit diazotiert und die Diazolösung durch Einleiten von Wasserdampf verkocht. Man isoliert die gebildete Naphtolarsinsäure in Form des **Natriumsalzes**, das durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, in Nädelchen erhalten wird. Durch Zerlegung mit Säure gewinnt man daraus die freie Naphtolarsinsäure. Diese kristallisiert in farblosen Nädelchen oder Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich sind; in Alkohol lösen sie sich ziemlich leicht, fast gar nicht in Aether, Ligroin, Chloroform [O. und R. **Adler**, B. 41, 934; D.R.P. 205775, C. 09, I, 861].

e) Carboxylierte Aryl-arsinsäuren, Benzarsinsäuren.

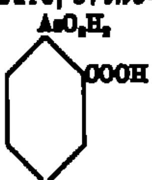
Wie die Benzolhomologen durch Oxydation in Benzolcarbonsäuren übergeführt werden können, so lassen sich diejenigen Arylarsinsäuren,

die aliphatische Seitenketten (meist handelt es sich um Methylgruppen) im Benzolkern enthalten, zu carboxylierten Aryl-arsinsäuren, welche man auch Benzarsinsäuren nennt, oxydieren. Im allgemeinen verläuft der Prozeß derart, daß man die zu oxydierende Arsinsäure in 1 oder mehreren Molen Alkalilauge löst und in der Wärme mit Kaliumpermanganat behandelt. Ist Entfärbung eingetreten, so filtriert man vom Mangansuperoxyd ab, konzentriert das Filtrat und isoliert die gebildete Benzarsinsäure, was meist durch passenden Zusatz von Mineralsäure geschehen kann. Die Produkte bedürfen häufig weiterer Reinigung. Statt mit Kaliumpermanganat, gelingt die Oxydation bisweilen auch durch Erhitzen der Arsinsäure mit wäßriger Salpetersäure (D. 1,2) im Einschlußrohr. — Enthält das Ausgangsmaterial eine Aminogruppe im Molekül, so muß diese zunächst durch Acylierung geschützt werden: es resultieren dann bei der Oxydation Acyl-amino-benzarsinsäuren, die durch Entacylierung in Amino-benzarsinsäuren übergehen. Mit den letzteren kann man, beispielsweise unter Benutzung ihrer Diazoverbindungen, weitere Synthesen ausführen.

Die Darstellung carboxylierter Arylarsinsäuren ist auch noch auf andere Weise als durch Oxydation möglich. Man kann aus den Amino-aryl-arsinsäuren über die Diazoverbindungen Nitrile erhalten und aus diesen durch Verseifung die entsprechenden Benzarsinsäuren.

2-Carboxy-phenylarsinsäure, *ortho*-Benzarsinsäure,

AsO_3H_2



COOH

Darstellung durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotierte Anthranilsäure. Kristallisiert aus Wasser in schönen, weißen Nadeln. Das Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich als die freie Säure [D.R.P. 250264, C. 12, II, [illegible]].

3-Carboxy-phenylarsinsäure, *meta*-Benzarsinsäure,

$[1]AsO_3H_2 . C_6H_4 . COOH[3]$.

Man erhält die Verbindung durch Oxydation von 3-Methylphenylarsinsäure, gelöst in ca. 2 Mol Kalilauge, mit Kaliumpermanganat. Sie kristallisiert in glänzenden Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (Unterschied von der *para*-Säure); beim Erhitzen schmilzt sie nicht, verliert aber Wasser unter Bildung des Anhydrids. Das Calciumsalz entspricht der Formel:

$$C_6H_4 \langle {AsO(OH)O . Ca \atop CO . O} \rangle ,$$

es bildet kleine, vierseitige Tafeln und ist in Wasser leicht löslich. Das neutrale Silbersalz,

$$C_6H_4 \langle {AsO_3Ag_2 \atop COO . Ag}$$

ist ein weißer, wasserunlöslicher Niederschlag [Michaelis, A. [illegible]].

3-Carboxy-phenylarsinsäure-anhydrid, $COOH.C_6H_4.AsO_2$, entsteht durch längeres Erhitzen der Säure auf 230°; gelbliches Pulver, das sich beim Erwärmen mit Wasser wieder hydratisiert.

4-Carboxy-phenylarsinsäure, *para*-Benzarsinsäure,

$$[1]AsO_3H_2.C_6H_4.COOH[4].$$

4-Methylphenylarsinsäure wird in alkalischer Lösung bei etwa 60° mit Kaliumpermanganat oxydiert gemäß der Gleichung:

$$CH_3.C_6H_4AsO(OK)_2 + 2KMnO_4 = COOK.C_6H_4AsO(OK)_2 + 2MnO_2 + KOH + H_2O.$$

Ist Entfärbung eingetreten, so filtriert man vom Mangansuperoxyd ab, konzentriert das Filtrat, übersättigt mit Essig und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird vom Kaliumacetat durch Extraktion mit Alkohol befreit. Er stellt dann ein übersaures Kaliumsalz der p-Benzarsinsäure dar. Aus der Lösung desselben in heißer, konzentrierter Salzsäure kristallisiert beim Abkühlen die reine, freie Benzarsinsäure [La Coste, B. 13, 2177; A. 208, 4].

Nach Michaelis [A. 320, 303] läßt sich die Oxydation der 4-Methylphenylarsinsäure bei weitem besser und rascher mittels Salpetersäure durchführen. Man erhitzt je 3 g Substanz mit 40 g Salpetersäure (D. 1, 3) im Bombenrohr 12 Stunden auf 150° und braucht dann nur den Rohrinhalt auf dem Wasserbade einzudampfen und den Rückstand umzukristallisieren, um reine Benzarsinsäure zu erhalten.

Braucht man größere Mengen Benzarsinsäure, so empfiehlt sich die Darstellung aus Arsanilsäure. Diese wird diazotiert und die Diazoverbindung durch Umsetzung mit Cuprocyanidcyankalium in p-Cyanphenyl-arsinsäure,

$$AsO_3H_2.C_6H_4.CN,$$

übergeführt. Das Nitril braucht nicht isoliert zu werden, man verseift es vielmehr sofort durch Kochen mit überschüssigem Kali. Die stark eingeengte Masse bleibt dann 12 Stunden in der Kälte stehen, worauf man von ausgeschiedenen, anorganischen Salzen absaugt. Aus dem Filtrat fällt man durch Salzsäure die Benzarsinsäure und reinigt sie durch eine erste Kristallisation aus Wasser und eine zweite aus starker Salzsäure [Bertheim, B. 41, 1857].

Die p-Benzarsinsäure bildet farblose Tafeln oder perlmutterglänzende Blättchen oder auch feine, verfilzte Nadeln. Sie ist in Wasser, Eisessig und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heißem Alkohol. In Alkalien und deren Karbonaten löst sie sich leicht zu wasserlöslichen Salzen. Beim Erhitzen anhydrisiert sie sich zunächst, später, bei 230°, findet Zersetzung unter Braunfärbung statt [La Coste, A. 208, 5].

Uebersaures p-benzarsinsaures Kalium,

$$C_6H_4{<}^{COOK}_{AsO_3H_2} + C_6H_4{<}^{COOH}_{AsO_3H_2}.$$

Die Gewinnung dieses Salzes ist schon oben erwähnt worden. Aus heißem Wasser kristallisiert es in schönen Tafeln des triklinen Systems. Beim Erhitzen auf 160 bis 170° verliert es 2 Mol Wasser (je eines aus jeder Arsinsäuregruppe). Es hält sehr hartnäckig Kalium fest; will man es zwecks Bereitung der freien Säure zerlegen, so muß man mit verdünnter Salzsäure zur Trockne dampfen, oder aber aus konzentrierter Salzsäure umkristallisieren.

p-Benzarsinsaures Calcium,

$$C_6H_4{<}^{AsO(OH)O.Ca}_{COO} + H_2O.$$

Perlmutterglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser; entsteht durch Eindampfen von neutralem benzarsinsaurem Natrium mit

überschüssigem Chlorcalcium und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser.

p-Benzarsinsaures Silber,

$$C_6H_4<^{AsO_3Ag_2}_{COOAg},$$

weißer amorpher Niederschlag, entsteht durch Fällen einer mit Natron genau neutralisierten Lösung von Benzarsinsäure mit Silbernitrat [La Coste, A. 208, 6—11].

p-Benzarsinsäureanhydrid, $COOH.C_6H_4AsO_2$. Die Anhydridisierung der Benzarsinsäure erfolgt vollständig erst bei 210°. Das Anhydrid bildet ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das sich bei 280° zersetzt. In heißem Alkohol löst es sich und scheidet sich beim Verdunsten in undeutlich kristallinischen Krusten wieder aus [La Coste, A. 208, 5].

p-Benzarsinsäure-methylester, $AsO_3H_2.C_6H_4.COOCH_3$.

Man erhitzt benzarsinsaures Silber mit Jodmethyl auf 100°, destilliert das überschüssige Halogenalkyl ab und behandelt den Rückstand mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich der Ester in farblosen, kristallinischen Krusten ab. Er schmilzt beim Erhitzen nicht und wird durch längeres Kochen mit Wasser, leichter beim Erwärmen mit Alkalien verseift [La Coste, A. 208, 12].

2-Methyl-4-carboxy-phenylarsinsäure oder 4-Methyl-2-carboxy-phenylarsinsäure,



2,4-Dimethylphenylarsinsäure wird mit der für die Oxydation einer Methylgruppe berechneten Menge Kaliumpermanganat behandelt. Das durch Umkristallisieren aus Aether-Alkohol gereinigte Produkt zersetzt sich beim Erhitzen über 300°, ohne zu schmelzen, und ist in Wasser löslich. Bei längerem Erwärmen auf 190° verliert die Substanz 1 Mol H_2O unter Uebergang in das Anhydrid. Die neutralisierte, wäßrige Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag des sauren Silbersalzes,

$$(CH_3).C_6H_3<^{COOH}_{AsO_3Ag_2}$$

[Michaelis, A. 320, 335].

5-Methyl-2-carboxy-phenylarsinsäure, $COOH.C_6H_3(CH_3)AsO_3H_2$.

Entsteht durch Oxydation der 2,5-Dimethyl-phenylarsinsäure; weiße Kristalle, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sm. 206°. Das amorphe Silbersalz enthält ebenfalls nur 2 Atome Ag [M., A. 320, 336].

2,4-Dicarboxy-phenylarsinsäure, $(COOH)_2C_6H_3AsO_3H_2$.

Man behandelt 2,4-Dimethylphenylarsinsäure in alkalischer Lösung mit so viel Kaliumpermanganat, als sich für die Oxydation beider Methylgruppen berechnet. Das Filtrat vom Mangansuperoxyd wird salzsauer gemacht, zur Trockne gedampft, und der Rückstand mit Aether-Alkohol ausgezogen. Das Produkt ist erst nach mehrmaligem Umkristallisieren rein; beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen [M., A. 320, 334].

3-Nitro-4-carboxy-phenylarsinsäure, Nitro-benzarsinsäure, $COOH.C_6H_3(NO_2)AsO_3H_2$.

3-Nitro-4-methylphenylarsinsäure wird in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Das Produkt kristallisiert in feinen, weißen Nädelchen, die

in Wasser äußerst leicht löslich sind; sie verändern sich nicht bis 300° [M., A. 380, 323].

4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure, Acetanthranil-arsinsäure $COOH.C_6H_3(NHCOCH_3)AsO_3H_2$.

4-Acetamino-3-methylphenylarsinsäure wird in 1 Mol wäßriger Natronlauge gelöst und in der Wärme mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Das Filtrat vom Mangansuperoxyd wird konzentriert und durch Salzsäure das Reaktionsprodukt abgeschieden. Um es ganz frei von Ausgangsmaterial zu erhalten, löst man es in so viel 1/1 n-Natronlauge, daß Lackmus gerade gebläut wird, filtriert und versetzt mit überschüssigem Eisessig. Dabei scheidet sich unveränderte Acetaminomethylphenylarsinsäure ab, während die stärker saure **Carbonsäure** durch die Essigsäure nicht gefällt wird. Nach 12 Stunden wird abgesaugt und aus dem Filtrat durch Salzsäure die gereinigte Carbonsäure abgeschieden, die dann noch aus Wasser umzukristallisieren ist. Sie bildet lange, dünne Haare, die 1 Mol Kristallwasser enthalten, oder kurze verfilzte Nädelchen. Schmilzt um 260° unter Zersetzung; besitzt ziemlich stark saure Eigenschaften, bläut z. B. Kongopapier und löst sich nicht in verdünnter Salzsäure [**Kahn, Benda**, B. 41, 3861; D.R.P. 203717, C. 08, II, 1705—1706; O. und R. **Adler**, B. 41, 932].

4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure, Anthranil-arsinsäure,

$COOH.C_6H_3(NH_2)AsO_3H_2$.

Entsteht durch Entacylierung der vorstehend beschriebenen Acetylverbindung, am bequemsten durch Schütteln und Eindampfen derselben mit Salzsäure (D. 1, 19). Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man besenartig angeordnete Aggregate feiner Nadeln, derbere Nädelchen resultieren aus Eisessiglösung. Die Säure schmilzt bei 245° unter Zersetzung; ihre wäßrigen Lösungen färben sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid rotgelb [**Kahn, Benda**, B. 41, 3863].

4-Carbamino-3-carboxyphenyl-arsinsäure,

$COOH.C_6H_3(NHCONH_2)AsO_3H_2$.

Man behandelt das Dinatriumsalz der Anthranilarsinsäure (s. d.) in wäßriger Lösung mit Kaliumcyanat (4 Mol) und Eisessig (4 Mol); nach 24stündigem Stehen wird der gebildete Harnstoff durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure abgeschieden [D.R.P. 213155, C. 09, II, 1085].

4-Acetamino-2-carboxy-phenylarsinsäure,

$COOH.C_6H_3(NHCOCH_3)AsO_3H_2$.

Diese Substanz wird durch Oxydation der **4-Acetamino-2-methylphenylarsinsäure** erhalten unter Einhaltung derselben Bedingungen, die für die Darstellung der isomeren Acetanthranilarsinsäure angegeben wurden. Das Produkt kristallisiert aus Wasser in spröden Nadeln und schmilzt um 260° unter Zersetzung [**Kahn, Benda**, B. 41, 3864].

4-Amino-2-carboxy-phenylarsinsäure, $COOH.C_6H_3(NH_2)AsO_3H_2$.

Entsteht durch Entacylierung ihrer vorstehend beschriebenen Acetylverbindung. Die Hydrolyse muß hier jedoch mittels Alkalien bewirkt werden, da Säuren beim Kochen verharzend wirken. Das schließlich durch Salzsäure abgeschiedene Produkt wird aus Wasser umkristallisiert und in dünnen, cholesterinähnlichen Blättchen erhalten [loc. cit.].

In dem D.R.P. 203717 [C. 08, II, 1705—1706] sind noch erwähnt: **4-Acetamino-2-methyl-5-carboxy-phenylarsinsäure**, Zersetzungspunkt ca. 235° (Formel I) und **4-Acetamino-3,5-dicarboxy-phenylarsinsäure**, Zersetzungspunkt 340° (Formel II):

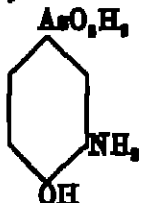
I.	II.
AsO_3H_2	AsO_3H_2
CH_3, $COOH$	$COOH$, $COOH$
$NH.CO.CH_3$	$NH.CO.CH_3$

4-Oxy-3-carboxy-phenylarsinsäure, Salicylarsinsäure,
$COOH.C_6H_3(OH)AsO_3H_2$.

4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure (s. d.) wird bei Gegenwart von Schwefelsäure diazotiert; die Diazolösung versetzt man mit etwas Tierkohle und verkocht sie durch Einleiten von Wasserdampf. Aus dem Filtrat scheidet sich, nötigenfalls beim Abkühlen in einer Kältemischung, die Salicylarsinsäure in kristallisierter Form ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser bildet sie durchsichtige, rhomboide Täfelchen, die von 225° ab sich unter Zusammensintern und Dunkelfärbung zu zersetzen anfangen. Eisenchlorid färbt die wäßrigen Lösungen der Säure rot [Kahn, Benda, B. 41, 3868; O. und R. Adler, B. 41, 933; D.R.P. 215251, C. 09, II, 1709].

ν) Arsinsäuren des *ortho*-Aminophenols.

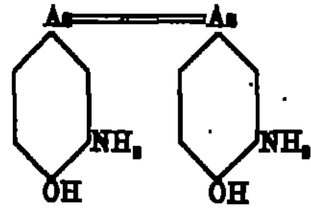
3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure,



Die 3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure läßt sich, wie die 3-Nitrophenylarsinsäure, mit Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung partiell, d. h. nur an der Nitrogruppe, reduzieren. Nachdem das Amalgam verbraucht ist, destilliert man den Methylalkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt mit überschüssiger Salzsäure. Am nächsten Tage saugt man von Verunreinigungen usw. ab, kocht mit Tierkohle, filtriert abermals und neutralisiert nun mit starker Natronlauge derart, daß die Reaktion auf Kongo eben verschwindet. Dabei scheidet sich das Produkt schön kristallinisch ab; durch Eisessigzusatz wird die Fällung vervollständigt. Zur Reinigung wird zweckmäßig in Salzsäure gelöst und durch die äquivalente Menge Natriumacetat die Arsinsäure wieder gefällt [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 757]. Eine partielle Reduktion der Nitrophenol-arsinsäure gelingt auch, wenn man die wäßrige Lösung ihres Natriumsalzes unter Kühlung so lange mit Natriumhydrosulfit versetzt, bis sie gerade entfärbt ist; beim Abkühlen und Stehen kristallisiert Aminophenolarsinsäure aus [D.R.P. 224953; C. 10, II, 701—702].

3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure kristallisiert aus Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist, in kleinen Prismen, die sich oberhalb 170° allmählich dunkler färben und ohne eigentlichen Schmelzpunkt zersetzen. In Alkalien sowie in wäßrigen Mineralsäuren ist die Säure leicht löslich. Sie reduziert Tollenssche Silberlösung und ist, besonders bei Gegenwart von Alkali, empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Die alkalische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Natriumhypochlorit tiefdunkel olivgrün; die Lösung in verdünnter Mineralsäure wird durch einen Tropfen Kaliumbichromat schön rot gefärbt.

Die Amino-phenol-arsinsäure ist interessant wegen ihrer nahen Beziehungen zu dem Heilmittel Salvarsan; bei Einwirkung stärkerer Reduktionsmittel, z. B. Natriumhydrosulfit, geht sie nämlich in 3,3′-Diamino-4,4′-dioxy-arsenobenzol,



die Base des Salvarsans, über. Umgekehrt kann sie aus letzterem durch Oxydation erhalten werden, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, oder mit Jod in schwach salzsaurer Lösung [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 765; D.R.P. 224953, C. 10, II, 701—702; Gaebel, Ar. 249, 242—248]. Endlich läßt sich die Säure durch gelinde Reduktion in das 3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd (s. d.) überführen, das seinerseits durch weitere Reduktion gleichfalls in Diamino-dioxy-arsenobenzol übergeht und aus diesem durch langsame Oxydation an der Luft sich bilden kann [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 757, 759, 764].

Das Mononatriumsalz der 3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure, $(NH_2)(OH)C_6H_3AsO(OH)(ONa)$, wird erhalten durch Lösen der Säure in 1 Mol ½ n-Natronlauge und Fällen mit Alkohol. Es ist in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löslich und enthält 1 oder 2 Mole Kristallwasser [E., B., B. 45, 768].

3-Methylamino-4-oxy-phenylarsinsäure,

$$(CH_3NH)(OH)C_6H_3 \cdot AsO_3H_2 + \tfrac{1}{2} H_2O.$$

3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure (1 Mol) wird unter Neutralisieren mit Natronlauge in Wasser gelöst und mit Dimethylsulfat (½ Mol) verrührt. Alsbald beginnt die Ausscheidung von unverändertem Ausgangsmaterial, die man durch passenden Säurezusatz vervollständigt. Nach 24stündigem Stehen wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuum zur Kristallisation eingeengt; der erste Anschuß ist reine Monomethylamino-phenolarsinsäure. Die Substanz schmilzt bei 263—263,5° unter Zersetzung und unterscheidet sich im übrigen von der nicht methylierten Verbindung durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. So ist sie viel leichter löslich in Wasser, ferner leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, heißem Eisessig, 50%iger Essigsäure, sehr wenig löslich in Aceton, nicht löslich in Aether. In Alkalien und wäßrigen

Mineralsäuren ist sie spielend löslich. Die wäßrigen Lösungen der Säure färben sich beim Eindampfen an der Luft auf dem Wasserbade dunkel und scheiden Zersetzungsprodukte ab [**Bertheim**, B. 45, 2181].

3-Dimethylamino-4-oxy-phenylarsinsäure,

$(CH_3)_2N.C_6H_3(OH).AsO_3H_2$.

Eine wäßrige Lösung von amino-oxy-phenylarsinsaurem Natrium (1 Mol) wird mit Dimethylsulfat (1 Mol) verrührt. Nachdem dasselbe verschwunden ist, neutralisiert man mit Natronlauge und gibt ein zweites Mol Dimethylsulfat hinzu. Ist die Reaktion beendet, so säuert man mit Eisessig an; beim Stehen scheiden sich zunächst geringe Mengen unveränderten Ausgangsmaterials ab, von denen man abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum stark eingeengt, worauf es bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank eine reichliche Kristallisation von Dimethylamino-phenolarsinsäure liefert. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erweicht diese, rasches Erhitzen vorausgesetzt, von ca. 109° an und schmilzt unter Schäumen und Rotbraunfärbung bei 119—121° [**Bertheim**, B. 45, 2182].

3-Trimethylammonium-4-oxy-phenylarsinsäure,

$H_2O_3As.C_6H_3(OH)N(CH_3)_3OH$.

Amino-oxy-phenylarsinsäure (1 Mol) wird in Methylalkohol mit 1 Mol Natron und 1 Mol Jodmethyl behandelt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Hierauf verjagt man den Methylalkohol, nimmt den Rückstand mit Eisessig und Alkohol auf und saugt nach 24 Stunden die ausgeschiedene kristallinische Substanz ab. Dieselbe ist ein Gemisch des quartären Jodids mit dem Ammoniumhydroxyd. Beim Umkristallisieren aus Wasser bleibt das leichter lösliche Jodid in der Mutterlauge, während reine Trimethylammonium-phenolarsinsäure in glasglänzenden Prismen sich abscheidet. Diese schmelzen unter Zersetzung bei 262—264°, nachdem sie sich bereits zuvor zunehmend dunkler gefärbt haben. Die Substanz ist mäßig löslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol, noch weniger in Alkohol, Aceton; sie löst sich leicht in Eisessig, 50%iger Essigsäure, wäßrigen Mineralsäuren und Alkalien. Ihre salzsaure Lösung gibt mit einem Tropfen Bichromat **keine** Rotfärbung (Unterschied von der Amino-, Methylamino- und Dimethylamino-oxy-phenylarsinsäure). Bei längerem Erwärmen auf 110—114° verliert die Säure 1 Mol Wasser, wahrscheinlich unter **Uebergang in das innere Anhydrid,**

$$H_2O_3As.C_6H_3<\begin{matrix}N(CH_3)_3\\ \vdots \\ O\end{matrix},$$

ein Verhalten, das demjenigen der **nichtarsenierten Verbindung**, des **o-Trimethylammoniumphenols** [**Grieß**, B. 13, 247], entspricht [**Bertheim**, B. 45, 2184].

3-Carbäthoxyamino-4-oxyphenylarsinsäure,

$OH.C_6H_3(NH.COOC_2H_5)AsO_3H_2$,

ist im Schweizer Patent 55 839 beschrieben. Sie wird erhalten durch Behandlung von diazotiertem o-Carbäthoxyamino-p-aminophenol [NH_2 : $NH.COOC_2H_5$: OH = 1 : 3 : 4] mit Natriumarsenit unter Zusatz von Natronlauge. Das Produkt ist löslich in Alkalien, Methyl- und Aethylalkohol und zersetzt sich beim Erhitzen über 200° unter starkem Aufschäumen.

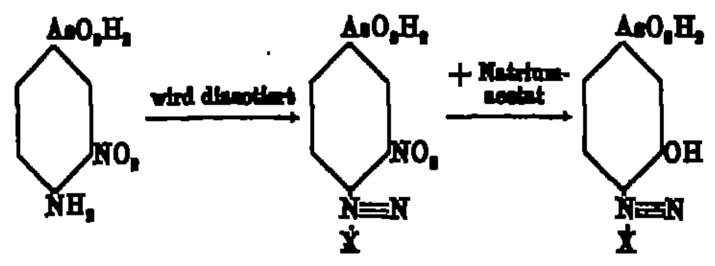
3-Amino-4-oxy-5-methylphenylarsinsäure,

$(OH)(NH_2)C_6H_2(CH_3)AsO_3H_2$.

Die Darstellung durch Reduktion der Nitro-kresol-arsinsäure verläuft analog derjenigen der Aminophenol-arsinsäure aus Nitrophenol-arsinsäure. Nur ist das Produkt in diesem Falle leichter löslich und scheidet sich aus der Lösung erst beim Sättigen mit Kochsalz ab [D.R.P. 224 953, C. 10, II, 701—702].

3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure, $(OH)(NH_2)C_6H_3.AsO_3H_2$.

Diese isomere Aminophenolarsinsäure wird auf dem Umwege über ihre Diazoverbindung erhalten. Man geht von der 3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure (s. d.) aus, diazotiert dieselbe und behandelt mit säurebindenden Mitteln: es wird dabei die Nitrogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht:



Man gelangt also zur 3-Oxy-4-diazo-phenylarsinsäure, die man zwecks Isolierung mit einer — gut kuppelnden — Komponente (Resorcin, 1,8,4-Amino-oxy-naphtalin-sulfosäure, β-Naphtol usw.) zum Azofarbstoff, $(AsO_3H_2).C_6H_3:(OH)(N{=}N.X)$, vereinigt. Zur Weiterverarbeitung besonders geeignet ist der mit β-Naphtol in alkalischer Lösung erhaltene Azofarbstoff. Er wird zunächst durch Lösen in heißem Wasser, Wiederausfällen mit Salzsäure und Auskochen mit Wasser gereinigt. Um ihn in die 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure überzuführen, muß man ihn so reduzieren, daß der Arsinsäurerest unverändert bleibt, die Azogruppe dagegen die bekannte Spaltung:

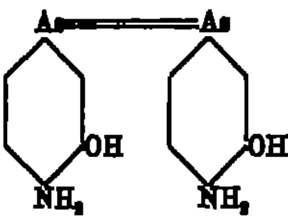
$$RN{=}{\mid}{=}N.R' + 2H_2 = RNH_2 + R'NH_2$$

erleidet. Diese Reduktion kann durch Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung bewirkt werden. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, sättigt man mit Kohlensäure und entfernt das ausgeschiedene 1-Amino-2-naphtol durch Filtration. Das Filtrat wird zunächst mit einem Luftstrom behandelt, bis alles noch vorhandene Hydrosulfit zerstört ist; hierauf engt man ein und scheidet durch passenden Zusatz von Schwefelsäure die Amino-oxy-phenylarsinsäure ab. — Die Reduktion des β-Naphtolfarbstoffes gelingt auch mit Aluminiumpulver in alkalischer Lösung bei 40—60°; nach erfolgter Entfärbung sättigt man ebenfalls mit Kohlensäure, filtriert, konzentriert stark und fällt das Reaktionsprodukt mit Mineralsäure. Zur Reinigung wird in jedem Falle aus heißem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert.

3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol nur schwer löslich, unlöslich in Aether; in alkalischen Mitteln sowie in wäßrigen, überschüssigen Mineralsäuren löst sie sich leicht. Das Mononatriumsalz, $(OH)(NH_2)C_6H_3AsO_3HNa + 5H_2O$, wird durch Lösen

der Säure in 1 Mol Alkali und Fällen mit reichlich Alkohol erhalten; es bildet silberglänzende Schuppen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Die alkalische Lösung der 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure gibt mit Natriumhypochlorit eine flaschengrüne, die saure Lösung eine schmutzigrote Färbung. Reduziert man die Säure mit überschüssigem Natriumhydrosulfit in der Wärme, so entsteht 3,3′-Dioxy-4,4′-diamino-arsenobenzol (s. d.),



dessen Dichlorhydrat isomer ist mit dem Heilmittel Salvarsan [Benda, B. 44, 3578—3582; D.R.P. 243648, C. 12, I, 761; D.R.P. 244166, C. 12, I, 960].

3-Methoxy-4-dimethylamino-phenyl-arsinsäure,

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)AsO_3H_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung oxydiert man das entsprechende Arsinoxyd (s. d.) in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, macht schwach salzsauer, dampft zur Trockne und entzieht dem Rückstand die Arsinsäure mit absolutem Alkohol. Besser verfährt man so, daß man nach vollzogener Oxydation mit Essigsäure neutralisiert und zunächst durch Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz der Arsinsäure fällt; dieses wird dann in wäßriger Suspension durch die erforderliche Menge Schwefelsäure zerlegt. Aus dem Filtrat vom Bleisulfat kristallisiert die Arsinsäure bei genügender Konzentration in nadelförmigen Blättchen aus, die sich bei 160° zersetzen. Versuche, die Phenoläthergruppe zur freien Hydroxylgruppe aufzuspalten, gelangen nicht [Mroeskowski, Diss., Rostock 1910, S. 78 ff.].

3,5-Diamino-4-oxy-phenylarsinsäure, $(NH_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)AsO_3H_2$, kann durch geeignete Reduktion der Dinitro-phenol-arsinsäure erhalten werden. Silbergraue Nädelchen, leicht löslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, färben sich, über 170° erhitzt, dunkler unter Zersetzung. Die Lösung der Säure in verdünnter Schwefelsäure wird durch Bichromatlösung tief dunkelolivgrün gefärbt [D.R.P. 224953, C. 10, II, 701].

f) Arsinsäuren des *ortho*- und *para*-Phenylendiamins.

3,4-Diamino-phenylarsinsäure, Aminoarsanilsäure,

$(NH_2)_2C_6H_3 \cdot AsO_3H_2$.

Die 3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure (Nitroarsanilsäure) geht bei durchgreifender Reduktion in Tetraaminoarsenobenzol, $(NH_2)_2C_6H_3As = As \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, über, das sich zur Diamino-phenylarsinsäure oxydieren läßt. Man kann jedoch den Umweg über die Arsenoverbindung vermeiden durch geeignete partielle Reduktion der Nitroarsanilsäure. Die-

selbe wird zu diesem Ende in 2 Mol. wäßriger Natronlauge gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfit in einem Zuge versetzt. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, kocht man unter Zusatz von Tierkohle auf, kühlt ab, filtriert und fällt die Diamino-phenylarsinsäure durch passenden Zusatz von Salzsäure; zur Reinigung wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Säure bildet dann farblose oder höchstens ganz schwach rosa gefärbte, kleine Prismen, die ½ Mol. Wasser enthalten. Sie bräunt sich oberhalb 140° und schmilzt unter starker Zersetzung bei 158—159°.

Amino-arsanilsäure ist leicht löslich in heißem Wasser, Methylalkohol, Eisessig, 50%iger Essigsäure, Alkalien und überschüssigen, wäßrigen Mineralsäuren, schwer löslich in Alkohol, nicht löslich in Aceton, Aether. Sie reduziert Tollenssche Silberlösung in der Kälte; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromat eine tief dunkelviolette (sehr unbeständige) Färbung [Bertheim, B. 44, 3093, 3095 u. ff.].

Interessant ist das biologische Verhalten der Substanz. Der Eintritt der zweiten Aminogruppe in das Molekül der Phenyl-arsinsäure bewirkt wie der des ersten NH_2, eine weitere sehr bedeutende Herabsetzung der Toxizität. So ist die Diaminosäure bei Mäusen ca. 25mal ungiftiger als das Natriumsalz der Monoaminophenylarsinsäure (Atoxyl). Die Diaminosäure besitzt auch Heilwert gegenüber Trypanosomiasis, da sie aber in den wirksamen Dosen Nervenaffektionen auslöst, kann sie als Heilstoff nicht in Frage kommen.

Die Amino-arsanilsäure erweist sich als ein typisches *ortho*-Diamin; so liefert sie mit salpetriger Säure eine Azimidoverbindung, mit Phosgen einen cyclischen Harnstoff, mit *ortho*-Diketonen Chinoxaline. Die Beschreibung dieser Körper folgt hier unten.

Azimido-phenyl-arsinsäure,

$$H_2O_3As.C_6H_3<^{N=}_{NH}>N.$$

Amino-arsanilsäure wird in überschüssiger, wäßriger Salzsäure gelöst und bei 0° mit Nitritlösung versetzt; nach Verbrauch von 1 Mol $NaNO_2$ ist freie salpetrige Säure nachzuweisen, die Flüssigkeit zeigt mit Azokomponenten keine Farbstoffbildung. Beim Reiben der Gefäßwände kristallisiert die Azimidoverbindung aus; nach dem Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure bildet sie derbe, farblose Prismen, die sich oberhalb 300° unter Geprassel und Feuererscheinung in eine voluminöse, kohlige Masse verwandeln [Bertheim, B. 44, 3096].

ortho-Phenylenharnstoff-arsinsäure, Benzimidazolon-arsinsäure;

$$H_2O_3As.C_6H_3<^{NH}_{NH}>CO.$$

Diamino-phenylarsinsäure wird in wäßriger, sodaalkalischer Lösung mit einer Lösung von Phosgen in Toluol behandelt. Durch Uebersättigen mit Salzsäure scheidet

sich der Harnstoff schön kristallinisch ab; er ist in Wasser und Lösungsmitteln nur wenig löslich und verändert sich nicht bis 300° [Bertheim, B. 44, 3097].

Diphenylen-chinoxalin-arsinsäure, Phenanthro-phenazin-arsinsäure,

$$H_2O_3As-C_6H_3\left<\begin{array}{l}N=C.C_6H_4\\ |\quad\;\, |\\ N=C.C_6H_4\end{array}\right.$$

Zu einer heißen Lösung von Amino-arsanilsäure (1 Mol) in Methylalkohol setzt man eine ebenfalls heiße Lösung von Phenanthrenchinon (1 Mol) in Eisessig. Die Masse gesteht sofort zu einem dicken, lichtgelben Brei des anscheinend amorphen Kondensationsproduktes. Man verdünnt mit Methylalkohol, kocht auf, saugt ab und wäscht mit Methylalkohol sorgfältig nach. Die Substanz schmilzt und zersetzt sich nicht bis 300°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, löst sich aber als Arsinsäure klar (mit hellgelber Farbe) in wäßriger Soda. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure erhält man eine rotorangefarbene Lösung, mit rauchender Salzsäure ohne wesentliche Lösung eine rote Masse; diese Färbungen dürften auf einer Salzbildung beruhen; sie verschwinden auf Wasserzusatz und man erhält wieder die ursprüngliche, hellgelbe Substanz [Bertheim, loc. cit.]. Vgl. das völlig analoge Verhalten des Phenanthrophenazins selbst [Hinsberg, A. 237, 340 u. ff. und A. [illegible], 264].

2,5-Diamino-phenylarsinsäure, p-Phenylendiamin-arsinsäure,

$$(NH_2)_2C_6H_3.AsO_3H_2.$$

Die partielle Reduktion der 2-Amino-5-nitro-phenylarsinsäure (s. d.) gelingt mit Eisenoxydul in (Carbonat-) alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Ist Entfärbung eingetreten, so saugt man ab, wäscht den Eisenschlamm mit heißem Wasser nach und säuert die Filtrate mit Schwefelsäure derart an, daß Kongopapier gerade gebräunt wird. Nach längerem Stehen hat sich dann die Phenylendiamin-arsinsäure in feinen Nadeln abgeschieden. Sie ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; in verdünnten Mineralsäuren, ebenso in Alkalien und essigsaurem Natrium löst sie sich leicht, in Alkohol nur sehr schwer. Sie zersetzt sich bei 210—215° unter Schwarzfärbung.

Beim Diazotieren verbraucht die Säure nur 1 Mol Nitrit, und zwar wird die zum Arsensäurerest *ortho*-ständige Aminogruppe diazotiert. Ersetzt man nämlich die Diazogruppe durch Wasserstoff (mit Alkohol unter Zusatz von Kupfer), so resultiert *meta*-Amino-phenylarsinsäure [Benda, B. 44, 3303; D.R.P. 248047, C. 12, II, 214].

5,5'-Diamino-2,2'-oxanilid-diarsinsäure,

$$H_2N-C_6H_3(AsO_3H_2)-NH-CO-CO-NH-C_6H_3(AsO_3H_2)-NH_2$$

5-Nitro-2-amino-phenylarsinsäure wird durch Verschmelzen mit Oxalsäure in ihr Oxalylderivat, die 5,5'-Dinitro-2,2'-oxanilid-diarsinsäure (s. d.) übergeführt. Nun werden die Nitrogruppen in wäßriger Suspension mittels Eisen und Essigsäure zu Aminogruppen reduziert; man saugt ab, zieht den Niederschlag mehrmals mit heißer Soda-

lösung aus und fällt das Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure. Die Verbindung ist wichtig als Zwischenprodukt bei der Darstellung der *ortho*-Aminophenylarsinsäure [Benda, B. 44, 3306].

c) Arsinsäuren mit komplizierterem Ringsystem[1]).

Diarsinsäuren des Phenazins sollen nach Barrowcliff, Pyman und Remfry [Soc. 93, 1894; 1900] aus 4-Aminophenylarsinsäure und der homologen 4-Amino-3-methylphenyl-arsinsäure durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung erhalten werden. Die Verfasser führen jedoch keinerlei Beweismoment dafür an, daß es sich tatsächlich um Körper vom Phenazintypus handelt; es wäre daher möglich, daß in Wirklichkeit Azoverbindungen vorliegen.

Phenazin-2,7-diarsinsäure,

H_2O_3As, AsO_3H_2, N, N, $+ H_2O$

Eine Lösung von 20 g Arsanilsäure in 100 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird portionsweise mit 23 g feingepulvertem Ammoniumpersulfat versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis unter lebhafter Gasentwicklung die Kristallausscheidung einsetzt. Nun läßt man abkühlen, saugt ab, wäscht mit Wasser und reinigt das Produkt, indem man es in das Natriumsalz verwandelt, dieses umkristallisiert und dann mit Mineralsäure zerlegt.

Die Substanz schmilzt nicht bis 300°. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig; gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Enthält 1 Mol Wasser, das weder im Vakuumexsikkator noch bei 120° entweicht. Dagegen verliert der Körper bei 150° 2 Mole Wasser, wohl unter gleichzeitiger, innerer Anhydridbildung.

Das Tetra-natriumsalz, $C_{12}H_6N_2(AsO_3Na_2)_2$, wird erhalten durch Suspendieren der Säure in Wasser und Zusatz von soviel Natronlauge, daß gerade Lösung eintritt. Man engt stark ein und fällt mit Alkohol; das Salz scheidet sich als braunes, kristallinisches Pulver aus, das 11 Mole Kristallwasser enthält und in 1½ Teilen Wasser von 20° löslich ist. Im Vakuumexsikkator wird es unter Verlust 1½ Molen Wassers rot [Soc. 93, 1900].

4,9-Dimethylphenazin-2,7-diarsinsäure,

CH_3, CH_3, H_2O_3As, AsO_3H_2, N, N, $+ H_2O$

[1]) Vgl. hierzu auch den Abschnitt: Arsinsäuren des o-Phenylendiamins.

wird analog der vorstehenden Verbindung durch Oxydation der 4-Amino-3-methylphenylarsinsäure erhalten. Braunes Pulver, schmilzt nicht bis 300°, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung [Bos. 93, 1901].

Arsinsäuren der Indolreihe lassen sich nach D.R.P. 240793 [C. 12, I, 60] durch **Arsenierung** von Indolen gewinnen; man bringt Arsensäure in konzentrierter, wäßriger Lösung oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels in der Wärme zur Einwirkung auf Indole. Der Arsensäurerest tritt hierbei sehr wahrscheinlich in den Pyrrolkern, einmal weil dessen Wasserstoffatome leichter reagieren, dann weil auch solche Indole arseniert werden, bei denen (im Benzolkern) die *para*-Stellung zum Stickstoff besetzt ist.

2-Methylindol-3-arsinsäure,

NH
CH_3
AsO_3H_2

Ueberschüssige Arsensäure wird durch Zugabe von wenig Wasser und Erhitzen verflüssigt. Nun schüttet man α-Methylindol ein und erwärmt weiter auf dem Wasserbade. Es entsteht eine homogene Lösung, die bald zu einem Kristallkuchen gesteht. Dieser wird mit Wasser zerrieben, abgesaugt und ausgewaschen. Zur Reinigung löst man in verdünnter Natronlauge und filtriert; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Methylindol-arsinsäure in feinen, weißen Nädelchen ab, die bei 180 bis 182° schmelzen.

Das **Natriumsalz**, $C_9H_7NAsO_3HNa + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 225—[illegible]° unter Zersetzung. Das **Chininsalz**, $C_9H_7NAsO_3H_2$, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet feine Nädelchen, die in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich sind; sie sintern bei 155° und schmelzen vollends bei 170—172°.

2-Methyl-5-chlor-indol-3-arsinsäure,

NH
CH_3
Cl
AsO_3H_2

Man läßt Arsensäure, in Alkohol gelöst, auf 2-Methyl-5-chlorindol, gelöst in Toluol, einwirken. Nach zweistündigem Kochen wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Alkohol gelöst und letzterer auf dem Wasserbade verdampft. Zur Reinigung wird aus natronalkalischer Lösung mit Salzsäure umgefällt. Das Produkt schmilzt bei 185—186° unter Zersetzung.

α-Naphtindol-arsinsäure, $C_{12}H_8N \cdot AsO_3H_2$.

Arsensäure, in absolutem Alkohol gelöst, wird auf eine Lösung von α-Naphtindol

in Toluol zur Einwirkung gebracht. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der vorhergehenden Substanz. Das Produkt ist in Alkohol wenig löslich, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

z) Mercurierte Arsinsäuren.

p-Amino- und p-Oxy-arylarsinsäuren, die Quecksilber mit einer Valenz an den Benzolkern gebunden enthalten, sind im englischen Patent 12472 (1908) beschrieben. Man gelangt zu diesen Verbindungen im allgemeinen, indem man die betreffenden Arsinsäuren oder deren Natriumsalze mit Quecksilberacetat bei Gegenwart von Wasser einige Zeit erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Alkali gelöst, die Lösung filtriert und durch Zusatz von Essigsäure die mercurierte Arsinsäure abgeschieden.

4-Amino-3-oxyquecksilber-phenylarsinsäure,

$H_2O_3As.C_6H_3(NH_2)Hg.OH$ oder wohl $[H_2O_3As.C_6H_3(NH_2)Hg-]_2O$.

Kriställchen, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; das Dinatriumsalz ist leicht löslich in Wasser.

4-Amino-3,5-dioxyquecksilber-phenylarsinsäure,

$H_2O_3As.C_6H_2(NH_2)(Hg.OH)_2$,

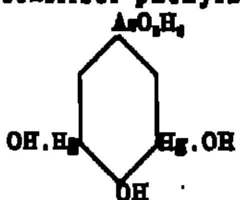
wird von der vorbeschriebenen Substanz durch fraktionierte Kristallisation der Dinatriumsalze getrennt. Das Dinatriumsalz der Diquecksilberverbindung ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

4-Amino-3-oxyquecksilber-5-methylphenylarsinsäure,

$H_2O_3As.C_6H_2(CH_3)NH_2(Hg.OH)$ bzw. $[H_2O_3As.C_6H_2(CH_3)(NH_2)Hg-]_2O$.

Kristallinischer Körper, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das **Dinatriumsalz** ist leicht löslich in Wasser; die Lösung gibt beim Einleiten von Kohlensäure einen Niederschlag des wenig löslichen Mononatriumsalzes.

4-Oxy-3,5-dioxyquecksilber-phenylarsinsäure,



Bildet ein in Wasser leicht lösliches, durch Alkohol fällbares Trinatriumsalz. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Kochsalz und säuert mit Salzsäure an, so fällt **4-Oxy-dichlorquecksilber-phenylarsinsäure** $H_2O_3As.C_6H_2(OH)(HgCl)_2$ als weißer, kristallinischer Niederschlag aus.

4-Oxy-3-oxyquecksilber-5-methyl-phenylarsinsäure,

$H_2O_3As.C_6H_2(CH_3)OH(Hg.OH)$ bzw. $[H_2O_3As.C_6H_2(CH_3)(OH)Hg-]_2O$.

Kristallinische Substanz, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das Trinatriumsalz läßt sich aus sehr konzentrierter Lösung durch Alkohol abscheiden; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Endlich sind noch die beiden **mercurierten Azofarbstoffe:**

$H_2O_3As.C_6H_3(CH_3)N=N.C_6H_2(OH)(Hg.OH)_2$

und $H_2O_3As.C_6H_3(CH_3)N=N.C_6H_3N(CH_3)_2(HgOH)$

dargestellt worden.

7. Primäre Aryl-arsindisulfide, -arsinsesquisulfide und -sulfarsinsäuren.

Wie die Arylarsinoxyde, so können auch die Aryl-arsinsäuren unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff (Schwefelalkali) ihren Sauerstoff gegen Schwefel austauschen; es entstehen dabei höher geschwefelte Arylarsinverbindungen[1]), und zwar sehr wahrscheinlich in erster Linie die Aryltrithioarsinsäuren $RAsS(SH)_2$. Diese sind kaum im freien Zustande, wohl aber in Form von Salzen bekannt. Die primär gebildeten Trithio-arsinsäuren können nun in verschiedener Weise weiter reagieren. Entweder es wird ein Mol Schwefelwasserstoff abgespalten, und es entstehen Arylarsindisulfide:

$$RAsS(SH)_2 = RAsS_2 + H_2S.$$

Oder aber es treten aus 2 Molen Trisulfarsinsäure 2 Mole Schwefelwasserstoff und 1 Atom Schwefel aus, dann resultieren Aryl-arsinsesquisulfide:

$$2\,RAsS(SH)_2 = R_2As_2S_3 + 2\,H_2S + S.$$

Welche von diesen beiden Reaktionen eintritt, dürfte von den Arbeitsbedingungen, in höherem Maße aber von der Natur der am Benzolkern vorhandenen Substituenten abhängen.

Die Aryl-arsindisulfide und -sesquioxyde sind meist wohlcharakterisierte, kristallisierende Substanzen. Sie lösen sich in Schwefelalkalien zu Sulfosalzen; bei passenden Verhältnissen entstehen die Alkalisalze der Trithio-arsinsäuren:

$$RAsS_2 + Na_2S = RAsS_3Na_2.$$

$$R_2As_2S_3 + 2\,Na_2S + S = 2\,RAsS_3Na_2.$$

Letztere können auch aus den Arylarsin-monosulfiden durch Einwirkung von Schwefelalkali und Schwefel, bzw. Alkalipolysulfid, erhalten werden:

$$RAsS + \underbrace{Na_2S + S}_{Na_2S_2} = RAsS_3Na_2.$$

Endlich sind hierher gehörige Körper gelegentlich auch aus den Arsenoverbindungen durch Behandeln mit Schwefel, bzw. Schwefelalkali, dargestellt worden (vgl. Phenyl-arsinsesquisulfid, Nitro-phenylarsindisulfid).

Phenylarsin-sesquisulfid, $(C_6H_5)_2As_2S_3$.

Eine wäßrige Lösung von Phenylarsinsäure gibt selbst bei stundenlangem Einleiten von Schwefelwasserstoff nur eine leichte Fällung von Schwefel; erst allmählich vermehrt sich der Niederschlag und besteht

[1]) In gewissen Fällen allerdings, speziell in mineralsaurer Lösung, wirkt Schwefelwasserstoff auf die Arsinsäuren gleichzeitig reduzierend und schwefelnd ein, so daß Aryl-arsinmonosulfide (s. d.) entstehen.

dann aus einem Gemisch von Schwefel und dem Sesquisulfid. Viel zweckmäßiger stellt man dasselbe dar, indem man eine Lösung von Phenylarsinsäure in einem starken Ueberschusse wäßrigen Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff sättigt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Sulfid allmählich als harzige, gelbe Masse ab, die man mit Alkohol abwäscht und aus Benzol umkristallisiert [Schulte, B. 15, 1957]. Der Körper entsteht auch, wenn man Arsenobenzol (1 Mol) mit 2 Atomen Schwefel unter Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Schwefelammonium im Rohr erhitzt [Michaelis, Schulte, B. 15, 1953].

Phenylarsinsesquisulfid kristallisiert aus Benzol in kleinen, an beiden Seiten abgeschrägten, durchsichtigen Säulen von schwach gelber Farbe, aus Eisessig in langen, schmalen Blättchen, aus Alkohol, Aether, in denen es schwer löslich ist, in feinen, weißen Nadeln. Es schmilzt bei 130° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In Ammoniak ist es sehr wenig löslich, leichter in Natronlauge, sehr leicht in Mehrfach-Schwefelnatrium.

Phenyltrithio-arsinsaures Natrium, $C_6H_5AsS(SNa)_2 + 6H_2O$, entsteht aus Phenylarsinsesquioxyd oder auch aus Phenylarsinmonosulfid nach den Gleichungen:

$$(C_6H_5)_2As_2S_3 + 2Na_2S + S = 2C_6H_5AsS_3Na_2$$

bzw.

$$C_6H_5AsS + Na_2S + S = C_6H_5AsS_3Na_2.$$

In jedem Falle wird die Reaktion bei Gegenwart von Wasser in der Wärme vorgenommen. Um das Salz zu isolieren, engt man zum Sirup ein und fällt mit absolutem Alkohol. Man erhält schöne Nadeln, die leicht verwittern; in Wasser sind sie sehr leicht, in Alkohol wenig löslich. Die wäßrige Lösung reagiert mit Salzsäure derart, daß die in Freiheit gesetzte Trisulfarsinsäure in Phenylarsinsesquisulfid, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt:

$$2C_6H_5AsS(SNa)_2 + 4HCl = (C_6H_5)_2As_2S_3 + 2H_2S + S + 4NaCl$$

[Schulte, B. 15, 1959—1960].

4-Methylphenyl-arsinsesquisulfid, $(CH_3.C_6H_4)_2As_2S_3$, entsteht ganz analog der Phenylverbindung durch Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von 4-Methylphenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff und Fällen mit Salzsäure. Die ausgeschiedene, harzige, gelbe Masse wird mit Alkohol gewaschen und mit Benzol extrahiert, wobei Schwefel zurückbleibt. Aus der Benzollösung fällt Alkohol das reine Sulfid in weißen Nadeln aus, die bei 119—120° schmelzen [Michaelis, A. 320, 302].

Benzylarsin-disulfid, $C_6H_5.CH_2.AsS_2$. Benzylarsinsäure bzw. die Lösung ihres Magnesiumsalzes in verdünnter, wäßriger Salzsäure wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbes Oel ab; dasselbe löst sich in Salpetersäure unter Bildung von freiem Schwefel und Stickoxyden [Dehn, Mc Grath, C. 06, I, 1601].

2,5-Dimethylphenyl-arsindisulfid, $(CH_3)_2C_6H_3.AsS_2$.

Man leitet in eine ammoniakalische Lösung von 2,5-Dimethylphenyl-arsinsäure Schwefelwasserstoff ein und fällt darauf mit Salzsäure. Der weiße Niederschlag wird durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Sm. 95° [Michaelis, A. 320, 333].

3-Nitrophenyl-arsindisulfid, $NO_2.C_6H_4.AsS_2$.

Dinitro-arsenobenzol (s. d.) wird in wäßriger Suspension etwa eine Stunde mit Schwefelblumen gekocht; es vollzieht sich dann die Reaktion:

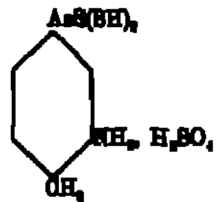
$$NO_2.C_6H_4As:As.C_6H_4.NO_2 + 4S = 2NO_2.C_6H_4AsS_2.$$

Man versetzt mit Ammoniak, in dem das gebildete Disulfid leicht löslich ist, filtriert und fällt mit Salzsäure. Die Substanz stellt ein weißes Pulver dar, das in Alkohol, Benzol wenig, in Äther, Chloroform, Wasser unlöslich ist. Es schmilzt gegen 80° und verpufft bei höherer Temperatur [Michaelis, Loesner, B. 27, 270].

3-Nitrophenyl-arsinsesquisulfid, $[NO_2.C_6H_4]_2As_2S_3$.

10 g 3-Nitrophenylarsinsäure werden in 200 ccm Wasser von 50—60° gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt; man läßt dann 12 Stunden stehen und wiederholt die ganze Operation mehrfach. Schließlich versetzt man mit Ammoniak, filtriert vom Schwefel ab und fällt mit Salzsäure. Der erhaltene gelbe, flockige Niederschlag wird in Benzol gelöst; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Sesquisulfid in kleinen, gelblichen Kristallen aus, die bei 119° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Sie sind in Alkalien leicht löslich; mit Oxydationsmitteln geben sie Nitrophenylarsinsäure [loc. cit.].

Schwefelsaure 3-Amino-4-methylphenyl-trithioarsinsäure,



3-Nitro-4-methylphenylarsinsäure wird in ganz konzentriertem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nun erwärmt man 12 Stunden auf dem Wasserbade, ersetzt das verflüchtigte Ammoniak durch frisches und wiederholt die Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Schließlich dampft man zur Trockne, zieht den Rückstand mit sehr schwach salzsäurehaltigem Wasser aus, filtriert und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Die Verbindung fällt dann als weißer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein amorphes, gelbliches Pulver bildet, in verdünntem Alkali leicht löslich ist und sich bei 155° zu zersetzen beginnt [Michaelis, A. [illegible], 324].

4-Acetaminophenyl-arsinsesquisulfid, $(C_2H_3O.NH.C_6H_4)_2As_2S_3$.

Eine Lösung von 4-Acetamino-phenylarsinsäure in 25%igem Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Hierauf verdünnt man mit Wasser etwa auf das zehnfache Volumen und fällt das Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure in Form schneeweißer Flocken. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Sm. 205°; sie ist leicht löslich in Anilin und Pyridin, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Toluol, Chloroform. Sie zeigt gegenüber der Arsinsäure erhöhte Toxizität [D.R.P. 205617, C. 09, I, 807—808]. Vgl. auch Launoy, C. 11, I, 80.

***para*-Phenylglycin-arsindisulfid,** $COOH.CH_2.NH.C_6H_4.AsS_2$.

Eine verdünnte wäßrige Lösung von Phenylglycin-p-arsinsäure wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dabei scheidet sich das Disulfid als Niederschlag ab, der nach dem Waschen und Trocknen ein gelblich-weißes Pulver darstellt. Infolge Anwesenheit der Carboxyl-gruppe ist die Verbindung bereits in Soda löslich. Sie sintert von 70° an und zersetzt sich bei 142°. Am Licht färbt sie sich allmählich gelb [D.R.P. 205617, C. 09, I, 807].

3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsesquisulfid, $[(NO_2)(OH).C_6H_3.As]_2S_3$. Eine Lösung von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure in Wasser und 2 Molen Natronlauge wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf, ohne Rücksicht auf den Niederschlag, mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die abgesaugte und ausgewaschene Fällung trägt man in Aceton ein, wobei zunächst Lösung, darauf sofort reichliche Kristallisation erfolgt. Man fällt durch Zusatz von etwas Wasser völlig aus; zur weiteren Reinigung kann aus siedendem Xylol umkristallisiert werden. Es resultieren harte, warzenförmig verwachsene gelbe Kristalle, die bei etwa 160° unter Zersetzung schmelzen und sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe lösen [D.R.P. 253757].

3. Primäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Arsenoverbindungen.

Bei energischer Reduktion gehen sowohl die Aryl-arsinoxyde als auch, allerdings meist schwieriger, die Arylarsinsäuren in Arsenoverbindungen über:

$$2RAsO + 2H_2 \rightarrow RAs = As.R + 2H_2O.$$
$$2RAsO(OH)_2 + 4H_2 \rightarrow RAs = AsR + 6H_2O.$$

Umgekehrt können diese durch Oxydationsmittel wieder in Arsinoxyde und Arsinsäuren zurückverwandelt werden:

$$RAs:AsR + O_2 = 2RAsO.$$
$$RAs:AsR + 2O_2 + 2H_2O = 2RAsO(OH)_2.$$

Eine Synthese der Arsenoverbindungen, die von anorganischem Arsen ausginge, ist nicht bekannt. Ueberhaupt ist erst in neuester Zeit neben der Reduktionsmethode ein zweites Verfahren aufgefunden worden, das zu Arsenokörpern führt. Es besteht in der Einwirkung der primären Arsine auf die Arsinoxyde oder die Chlorarsine:

$$RAsH_2 + RAsO = RAs:AsR + H_2O,$$
bzw.
$$RAsH_2 + RAsCl_2 = RAs:AsR + 2HCl$$

[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099, D.R.P. 254187] und stellt ein Seitenstück der zur Reaktion zwischen primärem Amin und Nitrosokörper. Diese führt bekanntlich zu Azoverbindungen, denen ja die Arsenoverbindungen, woran auch der Name erinnern soll, analog konstituiert sind:

$RAs = AsR$	$RN = NR$
Arsenoverbindung	Azoverbindung

Wenn aber die Azogruppe ein starker Chromophor ist, so besitzt die Arsenogruppe höchstens sehr schwach chromophore Eigenschaften: die Arsenoverbindungen sind meist mehr oder minder gelb gefärbt. Immerhin sind sie durch diese, wenn auch schwache, Färbung vor den meisten übrigen organischen Arsenverbindungen charakterisiert.

a) Arsenoverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten.

Diese sind meist durch Reduktion der entsprechenden Arsinoxyde mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung erhalten worden. Sie kristallisieren in Nädelchen oder sind pulverförmig; in Alkalien, Säuren, Wasser sind sie unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten erinnern diese Arsenoverbindungen in gewissem Sinne an das elementare Arsen. So verbinden sie sich direkt mit Schwefel zu Arylarsinsulfiden, mit Chlor zu Chlorarsinen:

$$RAs:AsR + 2\,Cl_2 = 2\,RAsCl_2;$$

mit mehr Chlor entstehen natürlich Arylarsintetrachloride, $RAsCl_4$. Interessant ist die Einwirkung von Jod; 1 Mol Arsenoverbindung kann 2 Atome Jod addieren unter Bildung einer Jodarsenoverbindung:

$$RAs:AsR + J_2 = \underset{\displaystyle J}{\underset{|}{RAs}}-\underset{\displaystyle J}{\underset{|}{AsR}}.$$

Solche Jodarsenoverbindungen erhält man auch direkt durch Reduktion von Aryljodarsinen mit phosphoriger Säure:

$$2\,RAsJ_2 + H_2 = \underset{\displaystyle J}{\underset{|}{RAs}}-\underset{\displaystyle J}{\underset{|}{AsR}} + 2\,HJ.$$

Sie sind sehr unbeständig. Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, verwandeln die Arseno- sowie die Jodarsenokörper in die entsprechenden Arsinsäuren.

Arsenobenzol, $C_6H_5As = AsC_6H_5$.

Man setzt zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Phenylarsinoxyd (s. d.) in Alkohol kristallisierte, phosphorige Säure im Ueberschuß und erwärmt, worauf alsbald die Masse zu einem Brei von Arsenobenzol gesteht; nach dem Waschen mit heißem Alkohol und Trocknen im Vakuum ist die Substanz rein [Michaelis, Schulte, B. 14, 912]. Schwieriger verläuft die Reduktion der Phenylarsinsäure zum Arsenobenzol; man muß hier die Lösung der Säure mit der phosphorigen Säure mehrere Stunden auf 130° erhitzen [Michaelis, Schulte, B. 15, 1952].

Arsenobenzol bildet schwach gelbgefärbte Nadeln, die in Alkohol sehr wenig löslich sind; leichter lösen sie sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, doch verharzen die Lösungen leicht. Der Körper schmilzt bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5As:AsC_6H_5 = 2\,\underset{\text{Triphenyl-arsin}}{(C_6H_5)_3As} + As_4.$$

Mit Chlor vereinigt sich Arsenobenzol unter starker Erwärmung zu Phenyldichlorarsin:

$$C_6H_5As : AsC_6H_5 + 2\,Cl_2 = 2\,C_6H_5AsCl_2.$$

Beim Erhitzen mit 2 Atomen Schwefel entsteht Phenylarsinsulfid:

$$C_6H_5As : AsC_6H_5 + 2S \rightarrow 2\,C_6H_5AsS,$$

während mit mehr Schwefel kein höheres Sulfid gebildet wird, sondern Zersetzung erfolgt:

$$C_6H_5As : AsC_6H_5 + S_4 = As_2S_3 + (C_6H_5)_2S.$$

Erhitzt man im Rohr 1 Mol Arsenobenzol mit 2 Atomen Schwefel unter Zusatz von frisch bereitetem (wäßrigem) Schwefelammonium, so wird ein Teil der Substanz in Phenyl-arsinsesquisulfid übergeführt. Mit alkoholischem Schwefelammonium, ebenso auch mit Jodwasserstoff, tritt in der Hitze vollständige Zersetzung ein:

$$3\,(C_6H_5)_2As_2 + 3\,H_2S = 6\,C_6H_6 + As_2S_3 + As_4$$

bzw. $$3\,(C_6H_5)_2As_2 + 6\,HJ = 6\,C_6H_6 + 2\,AsJ_3 + As_4.$$

Endlich verdient noch die Einwirkung von Quecksilberalkyl Erwähnung; sie führt (im Rohr, bei 150°) zu tertiären Arsinen:

$$(C_6H_5)_2As_2 + 2\,(C_2H_5)_2Hg = 2\,\underbrace{C_6H_5As(C_2H_5)_2}_{\text{Phenyl-diäthyl-arsin}} + Hg_2.$$

[loc. cit.].

Jodarsenobenzol, $C_6H_5As{-}AsC_6H_5$ (mit je einem J an jedem As).

Eine alkoholische Lösung von Phenyldijodarsin wird mit phosphoriger Säure reduziert; das Jodarsenobenzol scheidet sich dabei in lebhaft gelben bis gelbroten Nadeln ab. Es ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren verwandelt es sich in ein Oel, das von Nadeln durchsetzt ist. Durch Aether lassen sich beide Körper trennen; das Oel erweist sich als Phenyljodarsin, die Kristalle als Phenylarsinsäure, so daß die Zersetzung nach der Gleichung stattgefunden hat:

$$(C_6H_5AsJ)_2 + H_2O + O_2 = C_6H_5AsJ_2 + C_6H_5AsO_3H_2.$$

Durch 2 Atome Jod wird Jodarsenobenzol in Phenyldijodarsin zurückverwandelt:

$$(C_6H_5AsJ)_2 + J_2 = 2\,C_6H_5AsJ_2.$$

Salpetersäure oxydiert unter Abscheidung von viel Jod zu Phenylarsinsäure. Beim Erhitzen zerfällt sich die Substanz nach der Gleichung:

$$3\,(C_6H_5)_2As_2J_2 = 2\,\underbrace{(C_6H_5)_3As}_{\text{Triphenyl-arsin}} + 2\,AsJ_3 + As_2.$$

[Michaelis, Schulte, B. 14, 912; B. 15, 1952].

Homologe Arsenobenzole.

Tabelle 12.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
3,3'-Dimethyl-arsenobenzol $CH_3 . C_6H_4 . As{=}As . C_6H_4 . CH_3$	106°	3-Methylphenyl-arsinoxyd wird in alkoholischer Lösung mit phosphoriger Säure reduziert	Michaelis, A. 320, 297
4,4'-Dimethyl-arsenobenzol $CH_3 . C_6H_4 . As{=}As . C_6H_4 . CH_3$	184°	Aus 4-Methylphenyl-arsinoxyd mit phosphoriger Säure in Alkohol	Ebenda, S. 301
2,4,2'4'-Tetramethyl-arsenobenzol $(CH_3)_2C_6H_3 . As{=}As . C_6H_3(CH_3)_2$	194 bis 196°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Ebenda, S. 323
2,4,2',4'-Tetramethyl-jodarsenobenzol (J an jedem As) $(CH_3)_2C_6H_3 . As{-}As . C_6H_3(CH_3)_2$	89°	2,4,2',4'-Tetramethyl-arsenobenzol wird in Alkohol suspendiert, 2 Atome Jod zugefügt und die Lösung verdunstet	Ebenda
2,5-2',5'-Tetramethyl-arsenobenzol	208°	Aus dem Arsinoxyd mittels phosphoriger Säure	Ebenda, S. 337
2,5-2',5'-Tetramethyl-jodarsenobenzol	97°	Aus der vorstehenden Verbindung durch Addition von Jod	Ebenda
Di-tertiärbutyl-arsenobenzol $(CH_3)_3C . C_6H_4 . As{=}As . C_6H_4 . C(CH_3)_3$	198°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Ebenda, S. 341
1,1'-Arseno-naphtalin $C_{10}H_7 . As{=}As . C_{10}H_7$	221°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Michaelis, Schulte, B. 14, 918; B. 15, 1954
2,2'-Arseno-naphtalin $C_{10}H_7 . As{=}As . C_{10}H_7$	234°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Michaelis, A. 320, 344
Arseno-biphenyl, 4,4'-Diphenyl-arsenobenzol $C_6H_5 . C_6H_4 . As{=}As . C_6H_4 . C_6H_5$	210°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Lettermann, Diss., S. 24, Rostock 1911

b) Arsenoverbindungen mit *substituierten* Kohlenwasserstoffresten.

Unter den zahlreichen substituierten, primären Arylarsinverbindungen, die die neueste „biologische" Periode der Arsenchemie unter Führung Ehrlichs hervorgebracht hat, stehen heute die substituierten Arsenoverbindungen im Vordergrund des Interesses; gehört doch hierher das Heilmittel Salvarsan (= salzsaures 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol).

Grundbedingung für den Ausbau dieses Gebietes war die Aufklärung der Konstitution des Atoxyls (s. d.), des Prozesses der Arsenierung und daran anschließend die Synthese zahlreicher neuer substituierter Arsinsäuren. Denn auch die Darstellung der substituierten Arsenverbindungen geht wie diejenige der Substanzen mit Kohlenwasserstoffresten, von den entsprechenden Arsinsäuren (bzw. Arsinoxyden) aus. Jedoch läßt sich das ältere Reduktionsverfahren durch Erhitzen mit phosphoriger Säure nur ausnahmsweise auf substituierte Körper übertragen, dann nämlich, wenn deren Benzolkern noch Kohlenwasserstoffcharakter besitzt, wie es bei Halogen-, Nitro-, Phenoläther-Arsinsäuren (bzw. -Arsinoxyden) der Fall ist. Sind dagegen reaktionsfähige Substituenten, insbesondere die Gruppen NH_2, NR_1R_2, OH, im Benzolkern vorhanden, so versagt die ältere Reduktionsmethode meist den Dienst; denn dann sind die entstehenden Arsenoverbindungen meist von einer derartigen Reaktionsfähigkeit und Empfindlichkeit gegen chemische und physikalische Eingriffe, daß sie, kaum gebildet, unter der Einwirkung der phosphorigen Säure und der erhöhten Temperatur sofort weiter verändert werden. Statt ihrer erhält man daher nur Zersetzungsprodukte, bisweilen sogar elementares Arsen. In diesen Fällen bedurfte es also, um die Reaktion auf dem gewünschten Punkte festzuhalten, neuer Reduktionsmethoden, von denen die hauptsächlichsten die folgenden sind [Ehrlich, Bertheim, B. 44, 1260 u. ff.]:

A. Stufenweise Reduktion. Man stellt zunächst das Arsinoxyd dar und reduziert dieses zur Arsenoverbindung 1. mit Natriumamalgam, 2. mit Zinnchlorür-Salzsäure, 3. mit Natriumhydrosulfit.

B. Man reduziert die Arsinsäure direkt zur Arsenoverbindung 1. mit Natriumhydrosulfit, 2. mit Zinnchlorür-Salzsäure und eventuell Jodwasserstoffsäure als Katalysator.

Welche von diesen Methoden im Einzelfalle den Vorzug verdient, das hängt hauptsächlich von den Eigenschaften der entstehenden Arsenoverbindung ab, insbesondere davon, ob sie in sauren oder in alkalischen Medien größere Empfindlichkeit zeigt. — Die „direkte Reduktion" nach B. erscheint zwar einfacher als die „stufenweise", ist aber nicht immer ausführbar und liefert bisweilen weniger reine Produkte als diese. Ganz allgemein greifen die Reduktionsmittel die Verbindungen mit fünfwertigem Arsen schwieriger an als die mit dreiwertigem. Die Reduktion der Arsinoxyde zu Arsenoverbindungen vollzieht sich daher bereits in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur, während die Arsinsäuren meist längeres Digerieren in mäßiger Wärme erfordern; dabei ist dann natürlich die Möglichkeit unerwünschter weiterer Veränderungen des Moleküls um so näher gerückt, je länger die Einwirkung, je höher die Temperatur, je mehr chemisch wirksame

Agentien (Säuren, Alkalien) in Lösung sind. In vielen Fällen erzielt man dennoch eine glatte Reduktion, wenn man sich des Natriumhydrosulfits bedient: dieses Reagens vermag dank seiner Energie schon bei kurzer Digestion in gelinder Wärme (40—60°) die Arsinsäuren zu Arsenobenzolen zu reduzieren. Dabei bringt die Abwesenheit von starken Alkalien sowie von starken Säuren den großen Vorteil mit sich, daß im allgemeinen Komplikationen ausbleiben. Ideal ist freilich auch der Hydrosulfitprozeß nicht. Denn er liefert bisweilen Produkte, die in höherem Maße veränderlich und oxydabel sind als die auf anderen Wegen hergestellten Arsenoverbindungen, wahrscheinlich infolge einer minimalen Beimengung von aus dem Hydrosulfit stammenden oder bei der Reduktion entstehenden katalytisch wirksamen Substanzen. Auch enthalten die Hydrosulfitreduktionsprodukte meist geringe Mengen am Arsen geschwefelter Körper, deren Bildung sich allerdings durch einen ständigen Zusatz von gewissen Salzen, wie Magnesiumchlorid, bei der Reduktion einschränken läßt. — Es sei noch hervorgehoben, daß die meisten Arsenoverbindungen in Wasser, Natriumhydrosulfit bzw. -bisulfitlösung unlöslich sind, daher bei der Hydrosulfitreduktion als Niederschläge ausfallen. Da sie außerdem durch ihre gelbe Farbe charakterisiert sind, so kann das Natriumhydrosulfit als ein allgemeines Reagens auf primäre, aromatische Arsinsäuren und Arsinoxyde benutzt werden.

Neben der Reduktion ist in neuester Zeit noch ein weiterer Weg für die Darstellung von Arsenoverbindungen aufgefunden worden: er besteht in der Kondensation eines Arsins mit einem Arsinoxyd oder Chlorarsin:

$$RAsH_2 + RAsO \rightarrow RAs:AsR + H_2O.$$
$$RAsH_2 + RAsCl_2 \rightarrow RAs:AsR + 2HCl.$$

Diese Methode ist besonders deshalb interessant, weil sie zuerst durch Verwendung eines Arsins und eines Arsinoxyds (Chlorarsins) mit anders geartetem Kohlenwasserstoffrest zu unsymmetrischen Arsenoverbindungen geführt hat [Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 254187].

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen substituierten Arsenoverbindungen zeigen im allgemeinen sehr wenig Neigung zu kristallisieren, manche besitzen sogar unangenehm kolloidale Eigenschaften. Die Darstellung völlig reiner Präparate, die insbesondere frei sind von Nebenprodukten, Asche, Resten der Lösungsmittel, ist daher eine sehr schwierige Aufgabe [1]. Das Problem wird noch weiter kompliziert durch die große Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der Substanzen gegen-

[1] Aus diesem Grunde sind Angaben über den Schmelzpunkt der Arsenoverbindungen mit Vorsicht aufzunehmen; keinesfalls genügt die bloße Bestimmung desselben zur Identifizierung.

über physikalischen Einflüssen (Wärme) und chemischen Agentien. So oxydieren sich diese Arsenoverbindungen selbst im festen Zustande je nach der Konfiguration des Moleküls, schneller oder langsamer an der Luft[1]), noch stärker natürlich in Lösung, besonders in Gegenwart von Alkali. Wasser, sowie überhaupt hydroxylhaltige Lösungsmittel bewirken in Verbindung mit Säuren oder Alkalien (je nach der Natur der Substituenten) auch unter völligem Luftabschluß bei vielen substituierten Arsenoverbindungen, in der Kälte allmählich, in der Wärme schneller, eine sehr komplizierte Zersetzung; es entstehen dabei stärker gefärbte Produkte, die ganz neue Eigenschaften besitzen und noch nicht näher untersucht worden sind [Ehrlich, Bertheim, B. 44, 1268; 45, 765]. Bedenkt man, daß nun außerdem die substituierten Arsenoverbindungen alle diejenigen Reaktionen zeigen, die ihren substituierenden Gruppen eigen sind, so kann man sich ein Bild von der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit dieser Körperklasse machen.

Einen ähnlich aktiven Charakter zeigen nun die substituierten Arsenoverbindungen nach den Untersuchungen Ehrlichs auch in ihrem biologischen Verhalten. Der Toxizität nach stehen sie zwischen Arsinsäuren und Arsinoxyden; sie sind einerseits viel toxischer als die entsprechenden Arsinsäuren, anderseits weniger toxisch als die Arsinoxydverbindungen. Ein Gehalt an Arsinoxydverbindung muß daher die Toxizität des Arsenokörpers erhöhen. Nun sind, wie oben ausgeführt, die Arsenoverbindungen leicht oxydabel; bei Luftzutritt bilden sich aus ihnen größere oder geringere Mengen Arsinoxydverbindung. Solche Präparate werden daher eine erhöhte und wechselnde Toxizität zeigen. Für die Praxis folgt daraus die Notwendigkeit, beim Arbeiten mit Arsenokörpern alles zu vermeiden, was eine Oxydation der betreffenden Substanz zur Folge haben könnte: denn eine sichere Dosierung ist natürlich nur mit einem Stoff von konstanter Toxizität möglich. — Was nun die Wirkung der Arsenoverbindungen auf Parasiten anlangt, so ist diese ganz anders geartet als bei den Arsinsäuren. Letztere wirken nach Ehrlich direkt überhaupt nicht ein, sie müssen erst im Organismus des Parasitenträgers eine Veränderung, Reduktion, erleiden, um in Aktion zu treten. Im Gegensatz dazu enthalten die Arsenoverbindungen ihr Arsen schon in der dreiwertigen Form[2]), in der es nach Ehrlich einzig

[1]) Will man sie unverändert aufbewahren, so muß man sie daher in evakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrchen einschmelzen.

[2]) Dies trifft auch für andere Klassen primärer Arsinverbindungen, insbesondere für die Arsinoxydverbindungen zu, und tatsächlich vermögen auch diese, wie früher erwähnt, eine direkte und sehr energische Wirkung auf die Protozoen aus-

und allein von den Chemoceptoren der Parasiten gebunden werden kann. Ihre Wirkung charakterisiert sich daher als eine direkte; die wirksame Substanz wird dem infizierten Körper als solche zugeführt, die Mühe der Reduktion wird ihm abgenommen und damit gleichzeitig ein Moment der Unsicherheit, hervorgerufen durch das verschieden starke Reduktionsvermögen der einzelnen Individuen, beseitigt oder mit anderen Worten eine weit sicherere Dosierung erzielt. Es sind also die Arsenoverbindungen als Heilmittel den Arsinsäuren überlegen. Der strenge Beweis hierfür liegt in der von Ehrlich aufgefundenen Tatsache, daß ein gegen Arsinsäuren, z. B. Acetarsanilsäure, gefestigter Trypanosomenstamm durch Arsinsäuren nicht mehr beeinflußt wird, durch gewisse Arsenoverbindungen aber noch zur Abtötung gebracht werden kann. [Weiteres siehe unter Arsenophenylglycin, Arsenophenyl-thioglykolsäure, Salvarsan.]

α) Halogenierte Arsenoverbindungen.

4,4'-Dijodarsenobenzol, $J.C_6H_4.As=As.C_6H_4.J$.

4-Jodphenyl-arsinoxyd (s. d.) wird in konzentrierter Lösung mit 7—8 Teilen phosphoriger Säure 12 Stunden auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt eine gelbe Substanz dar, die bei 145—150° schmilzt und in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist [Mameli, Patta, C. 09, II, 1856].

β) Nitrierte Arsenoverbindungen.

3,3'-Dinitro-arsenobenzol, $NO_2.C_6H_4.As=As.C_6H_4.NO_2$.

10 g 3-Nitrophenyl-arsinsäure werden mit Wasser und 40 g kristallisierter, phosphoriger Säure im Bombenrohr 12 Stunden auf 115° erhitzt; der ausgeschiedene gelbe Körper wird abfiltriert, mit heißem Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet. Man erhält so 80% Ausbeute, während beim Arbeiten im offenen Gefäß die Reaktion unvollständig verläuft.

Das Dinitro-arsenobenzol bildet ein gelbes, schweres Pulver, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen verpufft es, ohne vorher zu schmelzen, und hinterläßt eine voluminöse Kohle. Durch Salpetersäure wird es zur Nitrophenylarsinsäure oxydiert, beim Kochen mit Wasser und Schwefel bildet es Nitrophenyl-arsindisulfid (s. d.), mit Brom entsteht Nitrophenyldibromarsin, mit Chlor Nitrophenyl-arsintetrachlorid, das durch Behandeln mit überschüssiger Arsenoverbindung in das Dichlorarsin übergeht [Michaelis, Loesner, B. 27, 263].

3,3'-Dinitro-4,4'-dimethyl-arsenobenzol,

$$NO_2.C_6H_3(CH_3).As=As.C_6H_3(CH_3).NO_2.$$

2 g 3-Nitro-4-methylphenylarsinsäure werden mit 20 g Wasser und 20 g phosphoriger Säure 24 Stunden im Bombenrohr im Wasserbad erhitzt. Der gebildete

---

suchen. Bisher haben sich allerdings, was hier nur kurz angedeutet werden kann, die Arsinoxyde im Heilversuch stets weniger günstig erwiesen als die Arsenoverbindungen und daher sind vorläufig nur die letzteren in die Therapie eingeführt worden.

Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Die Substanz stellt ein feines, gelbes Pulver dar, unlöslich in allen Lösungsmitteln; zersetzt sich bei 165°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie unter Hinterlassung sehr voluminöser Kohle. Bildet mit Brom in Chloroformsuspension das Bromarsin, $NO_2.C_6H_3(CH_3).AsBr_2$ [Michaelis, A. [illegible], 310].

?-Dinitro-2,5,2',5'-tetramethyl-arsenobenzol,

$$NO_2.C_6H_2(CH_3)_2.As = As.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2,$$

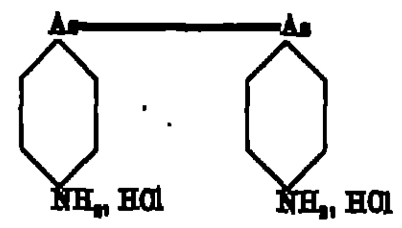
entsteht ebenfalls durch Reduktion der entsprechenden Arsinsäure, der Nitro-2,5-dimethylphenylarsinsäure, mit phosphoriger Säure im Rohr und ist ein gelbes, bei 165° zusammensinterndes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen verpufft [Michaelis, A. [illegible], 336].

γ) Amino-arsenobenzole.

4,4'-Diamino-arsenobenzol, p-Arseno-anilin,

$$H_2N.C_6H_4.As = As.C_6H_4.NH_2.$$

Diese Verbindung ist auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Die reine freie Base erhält man direkt als hellgelben, mikrokristallinischen Niederschlag, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 4-Aminophenyl-arsinoxyd mit Natriumamalgam reduziert; man hat dann nur noch vom Quecksilber zu trennen, mit Methylalkohol und mit Wasser auszuwaschen und im Vakuum zu trocknen. Andere Reduktionsmethoden führen zunächst zu Salzen des Arseno-anilins. So liefert Amino-phenylarsinoxyd mit Zinnchlorür-Salzsäure einen schön gelben Niederschlag, der das Dichlorhydrat des Diamino-arsenobenzols darstellt:



Durch Behandlung mit Natronlauge erhält man daraus die freie Base. Man kann auch statt von dem Arsinoxyd von der Aminophenylarsinsäure ausgehen. Wählt man Zinnchlorür als Reduktionsmittel, so ist Zusatz eines Katalysators erforderlich, weil dieses Reagens auf die Arsinsäure in der Kälte zu träge einwirkt, in der Hitze aber Zersetzungen hervorruft. Als katalytischer Beschleuniger dient Jodwasserstoff; seine Wirkung beruht darauf, daß er die Arsinsäure zunächst zum Arsinoxyd, RAsO, bzw. Arsinjodür, $RAsJ_2$, reduziert, unter Freiwerden von Jod. Das Zinnchlorür regeneriert nun einerseits den Jodwasserstoff immer wieder, andererseits reduziert es die gebildete Arsinoxydverbindung mit

Leichtigkeit zur Arsenoverbindung. Es resultiert auch hier das Dichlorhydrat des p-Arsenoanilins, allerdings nicht im reinen Zustande, sondern gemischt mit Jodhydrat (und vielleicht noch mit einer Jodarsenoverbindung, RAsJ—AsJR); durch Behandeln mit Natronlauge liefert es jedoch die freie Base in reiner Form. — Die Anwendung eines Katalysators erübrigt sich, wenn man die Aminophenyl-arsinsäure mit Natriumhydrosulfit reduziert. Man löst zu diesem Ende die Säure in 1 Mol wäßriger Natronlauge und digeriert mit überschüssigem Hydrosulfit bei Gegenwart von Magnesiumsalz bei 50° so lange, bis die Niederschlagsmenge sich nicht mehr vermehrt; dann wird abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das Produkt ist in diesem Falle ein basisch-schwefligsaures Salz von der Zusammensetzung:

$$[NH_2.C_6H_4.As:As.C_6H_4.NH_2]_3H_2SO_3.$$

Mit Natronlauge geht es ebenfalls in die freie Base über, die allerdings in diesem Falle ein weniger gutes Aussehen zeigt.

Auch auf dem Wege der Kondensation, durch Zusammenbringen von 4-Amino-phenylarsin und 4-Amino-phenylarsinoxyd in wäßrig-salzsaurer Lösung und nachheriges Ausfällen mit Natriumacetat ist Diamino-arsenobenzol erhalten worden:

$$NH_2.C_6H_4AsH_2 + NH_2C_6H_4AsO = (NH_2.C_6H_4As)_2 + H_2O$$

[D.R.P. 254187].

Das Diamino-arsenobenzol bildet ein hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, das um 260° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser und wäßrigen Alkalien, sehr wenig löslich in Methyl-, Aethylalkohol, Aceton, Aether, gar nicht in Kohlenwasserstoffen. Löslich in kaltem Eisessig, besonders leicht bei Zusatz einiger Tropfen Wasser; die hellgelbe Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines rotbraunen Niederschlags. Löslich ferner in 50%iger Essigsäure und in Pyridin; die (hinreichend) essigsauren Lösungen lassen sich beliebig mit Wasser verdünnen, während die Pyridinlösung durch Wasser stark gefällt wird. In stark verdünnter überschüssiger Salzsäure ist das p-Arsenoanilin als Base leicht löslich; starke Säure fällt aus diesen Lösungen das Chlorhydrat als gelben, flockigen Niederschlag; Alkalien sowie Natriumacetat scheiden die Base wieder ab.

Oxydationsmittel wirken sehr leicht auf die Verbindung ein; Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer (oder ammoniakalischer) Suspension sowie Jod in essigsaurer Lösung führen sie glatt in Aminophenylarsinsäure über. Das Diamino-arsenobenzol ist so leicht oxydabel, daß es kräftig reduzierend wirkt; so reduziert es ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte. Es zeigt ferner die Reaktionen der primären Aminogruppe, läßt sich also diazotieren und in Azofarbstoffe über-

führen und kondensiert sich mit Aldehyden sowie mit β-Naphtochinon-sulfosäure.

Von den Salzen des Arsenoanilins wurden oben schon erwähnt das Dichlorhydrat sowie das basische Sulfit. Ersteres ist ein schön gelbes, kristallinisches Pulver, das von ca. 151° an sich unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnt. Es löst sich, wohl infolge hydrolytischer Spaltung, in reinem Wasser nicht klar auf, wird aber von hinreichend verdünnter Salzsäure (ca. n/1) leicht aufgenommen. In starker Salzsäure sowie in organischen Solvenzien ist es nicht löslich. Das basische Sulfit ist ebenfalls in Lösungsmitteln wenig löslich, auch mit Essigsäure oder stark verdünnter Salzsäure ist es schlecht in Lösung zu bringen, während mit starker Salzsäure leicht Zersetzungen eintreten. Erwähnung verdient endlich noch das schwefelsaure Salz. Dieses ist in Wasser und verdünnten Säuren äußerst schwer löslich; daher geben selbst sehr verdünnte, essig- oder salzsaure Lösungen des Arsenoanilins mit Schwefelsäure (bzw. Sulfaten) einen Niederschlag, eine Eigentümlichkeit, die übrigens auch anderen Arsenobasen zukommt (z. B. dem 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol) [Ehrlich, Bertheim, B. 44, 1262—1268; D.R.P. 206057, C. 09, I, 968].

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die Muttersubstanz des Diamino-arsenobenzols die in Form ihres Natriumsalzes[1]) therapeutisch angewandte Arsanilsäure ist; dieselbe erfährt durch die Reduktion zum Arsenokörper eine außerordentliche Steigerung ihrer Toxizität, etwa auf den 30—40fachen Wert [E., B., loc. cit.; Ehrlich, B. 42, 27].

δ) Acylierte Amino-arsenobenzole.

Arseno-oxanilsäure, $HO_2C.CO.NH.C_6H_4.As=As.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$.

Man löst einerseits Oxanilarsinsäure (s. d.) in Wasser unter Zugabe von Natriumacetat, andererseits Natriumhydrosulfit in Wasser, versetzt jede Lösung mit dem mehrfachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung und kühlt sie auf —15° ab. Nun gibt man die Flüssigkeiten zusammen und läßt 24 Stunden bei —15° stehen. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. So dargestellt, ist die Arseno-oxanilsäure in Alkalien löslich; durch Erwärmen mit denselben wird sie jedoch in eine unlösliche Verbindung übergeführt [D.R.P. 206057, C. 09, I, 968].

ε) Arseno-arylglycine.

p-Arseno-phenylglycin,

$HO_2C.CH_2.NH.C_6H_4.As=As.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$.

Phenylglycinarsinsäure wird in wäßriger Lösung in gelinder Wärme mit überschüssigem Natriumhydrosulfit bei Gegenwart von Magnesium-

[1]) Unter den Namen „Atoxyl", „Arsanilat" usw.

salz reduziert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung in überschüssiger Soda gelöst. Durch Uebersättigen mit Essigsäure scheidet sich das Arsenophenylglycin aus dieser Lösung als rotbrauner Niederschlag ab; nach dem Trocknen und Zerreiben bildet es ein rotbraunes Pulver, das in Alkalien leicht löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und in verdünnten Säuren unlöslich ist [D.R.P. 206057, C. 09, I, 968].

Das Dinatriumsalz[1]) des Arsenophenylglycins kann durch Lösen der Substanz in der erforderlichen Menge starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol erhalten werden. Es ist ein mikrokristallinisches, lebhaft gelbes Pulver, das in Wasser sehr leicht mit neutraler, höchstens ganz schwach alkalischer Reaktion löslich ist. Es ist sehr veränderlich; an der Luft färbt es sich sehr schnell bräunlich und enthält alsbald beträchtliche Mengen des weit giftigeren Phenylglycinarsinoxyds. Unverändert aufbewahren läßt sich die Substanz nur in möglichst hoch evakuierten, zugeschmolzenen Röhrchen.

Das Arsenophenylglycin ist die erste Arsenoverbindung gewesen, deren biologisches Verhalten in eingehendster Weise von Ehrlich und seinen Mitarbeitern studiert worden ist. Es erschien für diesen Zweck geeignet, weil das neutrale, leicht wasserlösliche Natriumsalz eine bequeme Anwendung gestattete, hauptsächlich aber deshalb, weil diese Substanz eine relativ sehr geringe Toxizität mit einer sehr starken Wirksamkeit verbindet. Nach Ehrlich [B. 42, 17—47; Z. f. angew. Chemie 23, 2 ff.; C. 10, I, 1283] besitzen die Trypanosomen einmal eine mit dem (dreiwertigen) Arsen reagierende Gruppe, den Arsenoceptor, dann aber eine weitere Gruppierung, die den Essigsäurerest verankert, den „Aceticoceptor"; sie werden daher vom Arsenophenylglycin gleichzeitig an zwei Stellen angegriffen, gleichsam mit einer „Beißzange" gepackt. Infolgedessen ist das Arsenophenylglycin vielen anderen Stoffen in seiner Heilwirkung überlegen; es vermag selbst dann noch Heilung zu bewirken, wenn die Versuchstiere durch einen gegen Arsinsäuren (Atoxyl, Arsacetin) gefestigten Trypanosomenstamm, der also durch diese Arsenikalien in keiner Weise mehr beeinflußt wird, infiziert sind. Das Wesen eines solchen festen Stammes sieht Ehrlich darin, daß der Arsenoceptor eine „Einziehung", eine Verminderung seiner Avidität erfahren hat, so daß er das Arsen schwerer an sich zieht. Im Organismus des Versuchstieres ist daher in diesem Falle von den beiden möglichen Reaktionen: Bindung des Arsens durch den Parasiten bzw. Bindung des Arsens durch die Körperzellen

[1]) Bisweilen auch als „Spirarsyl", „Spirarsyl", „418" bezeichnet.

des Parasitenträgers die letztere bevorzugt, das Arsenikale wird gleichsam „abgelenkt" und der Parasit bleibt unbeeinflußt. Ganz anders im Falle des Arsenophenylglycins: dadurch, daß hier der Essigsäurerest vom Aceticoceptor gebunden wird, wird der Heilstoff wieder an das Trypanosoma „herangebracht" und kann nun die abtötende Kraft des Arsenrestes wieder betätigen.

Diesen theoretischen Betrachtungen entsprechen die mit dem Arsenophenylglycin erzielten Heilresultate. Sie sind bei trypanosomeninfizierten Tieren außerordentlich glänzend [vgl. Roehl, Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentelle Therapie, 1. Teil, Bd. 1, 638 (1909), C. 09, I, 1257]. Es gelingt hier, einen Organismus, dessen Blut mit Trypanosomen geradezu überschwemmt ist, mit einer einzigen Injektion zu sterilisieren und der dauernden Heilung zuzuführen (Ehrlichs „Therapia sterilisans magna"). Weniger günstig waren die Ergebnisse in der Humanmedizin, wo die Substanz insbesondere gegen Schlafkrankheit, Syphilis und spätsyphilitische Erkrankungen (Paralyse) versucht worden ist. Die Verhältnisse liegen eben beim Menschen weit komplizierter als beim Tier, und das Problem der Sterilisierung und Heilung wird durch viele störende Momente, wie spezifische Ueberempfindlichkeit, Degenerationsprozesse an lebenswichtigen Organen usw. außerordentlich erschwert (Ehrlich).

Auf die biologisch-medizinische Literatur über Arsenophenylglycin kann hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt seien nur noch zwei Arbeiten, die sich mit dem Schicksal der Substanz im Körper und den Ausscheidungsverhältnissen beschäftigen, nämlich: Fischer, Hoppe, C. 10, I, 44 und Breinl, Nierenstein, C. 10, I, 292.

p-Arseno-o-tolylglycin,

$$HO_2C.CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)As=As.C_6H_3(CH_3).NH.CH_2.CO_2H.$$

Es entsteht durch Reduktion der Tolylglycinarsinsäure mit Natriumhydrosulfit bei Gegenwart von Magnesiumsalz und bildet ein gelbbraunes Pulver. In Wasser und den meisten organischen Solvenzien ist es nicht löslich, es löst sich aber leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien; schwärzt sich beim Erhitzen über 200° [D.R.P. 212 205, C. 09, II, 485].

c) Alkylierte Amino-arsenobenzole.

4,4'-Tetramethyldiamino-arsenobenzol,

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.As=As.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Man versetzt eine alkoholische Lösung von Dimethylamino-phenylarsinoxyd nach und nach unter schwachem Erwärmen und lebhaftem Schütteln mit einem starken Ueberschuß von 3—4%igem Natriumamalgam. Nach 12 Stunden wird die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung löst man in Chloroform und fällt mit Alkohol. Gelbes, körnig kristalli-

nisches Pulver vom Sm. 202°, leicht löslich in verdünnten Säuren, aus denen es durch Alkali unverändert wieder abgeschieden wird. Oxydiert sich an der Luft sowohl im festen Zustand wie in Lösung leicht zum Arsinoxyd. Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr mehrere Stunden auf 150° erhitzt, wird es unter Abscheidung von freiem Arsen und Bildung von Dimethylanilin und Arsentrichlorid völlig zerstört:

$$3\,(CH_3)_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, As : As \,.\, C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2 + 6\,HCl = 6\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,AsCl_3 + 4\,As.$$

Das salzsaure Salz wird als rote, kristallinische Masse erhalten, wenn man die Base bis zur Sättigung in Salzsäure löst und nun im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure verdunsten läßt. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und oxydiert sich an der Luft rasch zum salzsauren Salz des Dimethylaminophenylarsinoxyds [Michaelis, Rabinerson, A. 270, 144].

Homologe Verbindungen.

Tabelle 12.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweisen	Literaturangaben
4,4'-Tetraäthyldiamino-arsenobenzol $(C_2H_5)_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, As = As \,.\, C_6H_4 \,.\, N(C_2H_5)_2$	180°	Aus Diäthylaminophenylarsinoxyd durch Reduktion mit Natriumamalgam	Michaelis, Rabinerson, A. 270, 147
4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dibrom-arsenobenzol $(CH_3)_2N{\overset{Br}{>}}C_6H_3 \,.\, As = As \,.\, C_6H_3{<}^{Br}_{N(CH_3)_2}$	235°	Aus dem entsprechenden Arsinoxyd mittels Natriumamalgam	Mroczkowski, Diss., Rostock 1910, S. 48
4,4'-Tetramethyldiamino-3,3'-dimethyl-arsenobenzol $(CH_3)_2N{\overset{CH_3}{>}}C_6H_3 \,.\, As = As \,.\, C_6H_3{<}^{CH_3}_{N(CH_3)_2}$	75°	Durch Reduktion des Arsinoxydes mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung	Michaelis, A. 320, 330 Mroczkowski, Diss., S. 58
4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dimethyl-arsenobenzol	155°	Aus dem Arsinoxyd mit Natriumamalgam in Alkohol	Mroczkowski, Diss., S. 59
4,4'-Tetramethyldiamino-arsenonaphthalin $(CH_3)_2N \,.\, C_{10}H_6 \,.\, As = As \,.\, C_{10}H_6 \,.\, N(CH_3)_2$	148°	Aus dem Arsinoxyd mit Natriumamalgam	Ebenda, S. 60

η) Oxy-arsenobenzole.

4,4'-Dioxy-arsenobenzol, p-Arseno-phenol, $HO \,.\, C_6H_4 \,.\, As = As \,.\, C_6H_4 \,.\, OH$.

4-Oxyphenylarsinsaures Natrium wird in wäßriger Lösung in gelinder Wärme und bei Gegenwart von Magnesiumsalz mit Natriumhydrosulfit reduziert. Das in gelben Flocken ausgeschiedene Arsenophenol wird abfiltriert und ausgewaschen. Getrocknet bildet es ein gelbbraunes

Pulver, das sich über 200° dunkel färbt und zersetzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform, verdünnten Mineralsäuren, dagegen leicht löslich in Natronlauge [D.R.P. 206456, C. 09, I, 964]. Leichter entsteht die Substanz durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf 4-Oxyphenylarsinoxyd [D.R.P. 213594, C. 09, II, 1098].

Das Dinatriumsalz des Arsenophenols kann durch Lösen der Substanz in der erforderlichen Menge starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol als ein gelbes Pulver erhalten werden; es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Methyl- und Aethylalkohol.

Das Arsenophenol vermag nach Beobachtungen Ehrlichs bei Mäusespirillen eine gewisse günstige Beeinflussung auszuüben. Diese Feststellung ist einer der Ausgangspunkte für die Synthese des Salvarsans (= salzsaures Arseno-aminophenol) durch Ehrlich und seine Mitarbeiter geworden; in systematischer, chemotherapeutischer Arbeit gelang es, die Atomgruppierung $OH.C_6H_4As$ derart zu modifizieren, daß die spirillocide Wirkung maximal gesteigert, die schweren Nachteile des Arsenophenols (Schwierigkeit der Reindarstellung, hohe Giftigkeit, äußerste Avidität zum Sauerstoff, wobei das hochtoxische und heftige Entzündungen hervorrufende Phenolarsinoxyd entsteht) aber auszuschließen. [Vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 756; Ehrlich, Hata, Chemotherapie der Spirillosen, S. 18 und 123, J. Springers Verlag].

3,5,3',5'-Tetrachlor-arsenophenol, 3,5,3',5'-Tetrabrom-arsenophenol, 3,5,3',5'-Tetrajod-arsenophenol,

As———As, (Hlg)(Hlg)C₆H₂(OH) ring structures: $[(HO)(Hlg)_2C_6H_2]As{=}As[C_6H_2(Hlg)_2(OH)]$ (Hlg = Halogen)

entstehen analog dem Arsenophenol durch Reduktion der entsprechenden dihalogenierten Oxyphenylarsinsäuren mit Natriumhydrosulfit und stellen hellgelbe Pulver dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkalien löslich sind und sich beim Erhitzen über 200° zersetzen. Durch den Eintritt der beiden Halogenatome in *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe ist der saure Charakter der letzteren derart verstärkt, daß die (in Wasser leicht löslichen) Alkalisalze neutral reagieren [D.R.P. 235430, C. 11, II, 172—173]. Bemerkenswert ist, daß die jodierte Verbindung eine schwächere Wirkung auf Trypanosomen, aber eine

stärkere auf Spirillen ausübt als das Arsenophenol [Ehrlich, Hata, Chemotherapie der Spirillosen, S. 124].

4,4'-Dimethoxy-arsenobenzol, p-Arseno-anisol,

$$CH_3O . C_6H_4 . As = As . C_6H_4 . OCH_3,$$

entsteht aus der 4-Methoxyphenylarsinsäure durch Erhitzen mit ca. 10 Teilen phosphoriger Säure und wenig Wasser im Bombenrohr auf 100°. Gelbes, fast amorph aussehendes Pulver, das bei 200° unter Zersetzung schmilzt [Michaelis, A. 320, 299].

4,4'-Diäthoxy-arsenobenzol, p-Arseno-phenetol,

$$C_2H_5O . C_6H_4 . As = As . C_6H_4 . OC_2H_5.$$

Darstellung durch Reduktion des Aethoxy-phenylarsinoxyds. Gelbes, nur schwer rein zu erhaltendes Pulver, das leicht harzig wird [Michaelis, A. 320, 300].

p-Arseno-phenoxyessigsäure,

$$HO_2C . CH_2 . O . C_6H_4 . As = As . C_6H_4 . O . CH_2 . CO_2H.$$

Man löst das Dinatriumsalz der Phenoxyessig-arsinsäure in Wasser und reduziert mit überschüssigem Natriumhydrosulfit bei 45° und bei Gegenwart von Magnesiumsalz. Die ausgeschiedene Arsenoverbindung wird abgesaugt und ausgewaschen. Durch Lösen in der erforderlichen Menge starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol läßt sie sich in ihr Dinatriumsalz überführen. Dieses ist ein gelbes Pulver, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Essigsäure die freie Arseno-phenoxyessigsäure als gelben, voluminösen Niederschlag ab [D.R.P. 216270, C. 09, II, 2105]. (Biologisches Verhalten: vgl. unten.)

p-Arseno-phenylthioglykolsäure,

$$HO_2C . CH_2 . S . C_6H_4 . As = As . C_6H_4 . S . CH_2 . CO_2H.$$

Phenylthioglykol-p-arsinsäure wird zunächst durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung zur Arsinoxydverbindung reduziert. In die erkaltete Lösung trägt man jetzt Natriumamalgam ein; es vollzieht sich dann die Reduktion zur Arsenoverbindung und das Produkt scheidet sich in Form seines Dinatriumsalzes aus, das man abfiltriert und mit Methylalkohol wäscht. Es ist ein gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; seine wäßrige Lösung gibt mit Mineralsäure einen voluminösen, gelben Niederschlag der freien Arseno-phenylthioglykolsäure [D.R.P. 216270, C. 09, II, 2105].

Die beiden zuletzt beschriebenen Substanzen, die Arseno-phenoxyessigsäure und die Arseno-phenylthioglykolsäure, enthalten beide, wie das Arsenophenylglycin, neben der Arsenogruppe den Essigsäurerest. Dementsprechend sind sie, im Einklange mit der für das Arsenophenylglycin (s. d.) entwickelten Theorie, von großer Wirksamkeit auf Trypanosomen und vermögen noch gegen Arsinsäuren (Atoxyl, Arsacetin) gefestigte Stämme zu vernichten [Ehrlich, Z. f. angew. Chemie 23, 2 ff.; C. 10, I, 1383].

4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-arsenobenzol, Arseno-kresol,

$$HO . C_6H_3(CH_3) . As = As . C_6H_3(CH_3) . OH.$$

Man löst 4-Oxy-3-methylphenylarsinsäure in etwa 1 Mol wäßriger Natronlauge und reduziert mit Natriumhydrosulfit bei 50° und bei Gegenwart von Magnesiumsalz. Die ausgeschiedenen Flocken werden abgesaugt und ausgewaschen. Im getrockneten Zustande bildet der Körper ein gelbrotes Pulver; sein Verhalten entspricht dem des Arseno-phenols, von dem er ein Homologes darstellt [D.R.P. 206456, C. 09, I, 964].

θ) Carboxylierte Arsenobenzole.

4,4'-Diacetamino-3,3'-dicarboxy-arsenobenzol, Arseno-acetanthranilsäure,

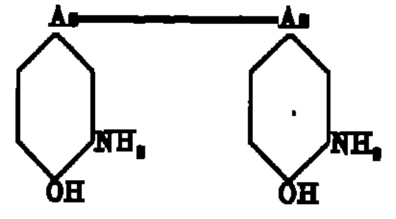
$$\begin{matrix} HO_2C \\ CH_3.CO.NH \end{matrix}\!>C_6H_3.As=As.C_6H_3<\!\begin{matrix} CO_2H \\ NH.CO.CH_3. \end{matrix}$$

Acetanthranil-arsinsäure wird mit Wasser und Natriumacetat in Lösung gebracht und mit überschüssigem Natriumhydrosulfit bei 30—40° reduziert. Wenn die Menge der ausgeschiedenen Substanz sich nicht mehr vermehrt, wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Getrocknet bildet die Verbindung ein hellgelbes, in Wasser unlösliches, dagegen in Alkalien lösliches Pulver; frisch gefällt ist sie auch in Alkohol löslich [D.R.P. 212205, C. 09, II, 485—486].

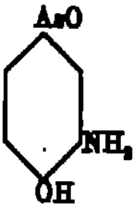
ι) Arsenoverbindungen des *ortho*- und *para*-Aminophenols.

In diese Gruppe gehören die zurzeit **wichtigsten Arsenoverbindungen**, das **Salvarsan** mit den ihm am nächsten stehenden **Derivaten, seine Isomeren und Homologen.**

3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol [Base des Salvarsans].



Zur Synthese dieser Substanz geht man von der **3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure** (s. d.) aus. Sie liefert durch **partielle Reduktion** zunächst die **3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure**, aus der man durch gelinde Reduktionsmittel das **3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd**



erhält. Dieses gibt mit Zinnchlorür-Salzsäure einen Niederschlag von **salzsaurem**, mit Natriumhydrosulfit einen Niederschlag von **freiem** Diamino-dioxy-arsenobenzol. Sehr gut läßt sich die Reduktion des Arsinoxyds auch mittels 4%igem Natriumamalgam bewirken. Man arbeitet in wäßriger Lösung, die man zweckmäßig wegen der Empfindlichkeit der Aminophenole und des Arseno-aminophenols im besonderen in alkali-

schen Medien stets schwach essigsauer hält; die Base scheidet sich dabei als gelber Niederschlag ab.

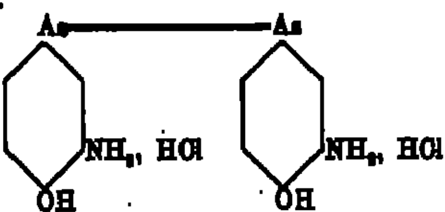
Die bisher besprochene Darstellungsmethode des Diamino-dioxy-arsenobenzols charakterisiert sich als eine stufenweise Reduktion der Nitro-oxy-phenylarsinsäure. Die verschiedenen Phasen des Prozesses lassen sich nun auch in eine einzige Operation zusammenfassen, derart, daß keine Zwischenprodukte in die Erscheinung treten. Eine solche Totalreduktion der Nitrophenolarsinsäure, bei der sowohl die Nitrogruppe zur Aminogruppe als auch der Arsinsäurerest zur Arsenogruppe reduziert wird, läßt sich durch Natriumhydrosulfit bewirken. Man löst die Arsinsäure in Wasser und ca. 2 Mol wäßriger Natronlauge und digeriert bei 55—60° mit einem starken Ueberschuß an Natriumhydrosulfit unter Zusatz von Magnesiumchlorid, bis die Menge des gebildeten, mikrokristallinischen, gelben Niederschlags nicht mehr zunimmt. Hierauf wird abgesaugt und mit Wasser sehr gut ausgewaschen. Man erhält so ein Rohprodukt, das zwar noch durch Asche (besonders Calciumsalze), durch schweflige Säure, sowie geringe Mengen an Arsen geschwefelter Substanzen verunreinigt ist, aber zur Darstellung des reinen Dichlorhydrats dienen kann [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 756—768; D.R.P. 224953, C. 10, II, 701—702].

Auch auf dem Wege der Kondensation, durch Einwirkung von 3-Amino-4-oxy-phenylarsin auf 3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd, ist 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol erhalten worden:

$$(NH_2)(OH)C_6H_3 . AsH_2 + OAs . C_6H_3(OH)(NH_2)$$
$$= (NH_2)(OH)C_6H_3 . As : As . C_6H_3(OH)(NH_2) + H_2O$$

[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 254187]. (Betreffs der Eigenschaften der Base vgl. den folgenden Abschnitt.)

Salzsaures 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol, „Salvarsan", „606".



Zur Gewinnung des Dichlorhydrates löst man die Rohbase in Methylalkohol und der theoretischen Menge methylalkoholischer Salzsäure, filtriert und rührt die Lösung in ein mehrfaches Volumen stark gekühlten Äthers ein. Alle diese und die folgenden Operationen sollen

unter möglichstem Luftabschluß vorgenommen werden. Das als feiner, mikrokristallinischer, fahlgelber Niederschlag ausgeschiedene salzsaure Salz wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet, worauf es sofort in hochevakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrchen einzuschmelzen ist.

Das salzsaure Diamino-dioxy-arsenobenzol ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Aethylenglykol, Glycerin, wenig löslich in Aethylalkohol, sehr wenig in Eisessig, Aceton, Aether, konzentrierter Salzsäure.

Die gelbe wäßrige Lösung reagiert sauer auf Lackmus. Fügt man tropfenweise Natronlauge zu, so entsteht zunächst kein Niederschlag; die Fällung beginnt erst, nachdem auf 1 Mol des Dichlorhydrats ca. 1 Mol Natronlauge verbraucht ist. Führt man jetzt mit dem Alkalizusatz fort, so ist beim Verbrauch von 2 Mol Natronlauge das ganze freie Diamino-dioxy-arsenobenzol ausgefällt bei neutraler Reaktion der Flüssigkeit. Mit mehr Alkali geht der Niederschlag wieder klar als Alkaliphenolat in Lösung. Wendet man das Alkaliminimum an, also diejenige Menge, die gerade eben hinreicht, die Flüssigkeit wieder völlig zu klären, so reagiert eine solche Phenolatlösung mäßig alkalisch. Durch Kohlensäure wird sie gefällt und trübt sich aus diesem Grunde auch beim Stehen an der Luft; in kohlensaurem Natrium ist nämlich das freie Diamino-dioxy-arsenobenzol wenig löslich, unlöslich ist es in Natriumbicarbonat.

Im Gegensatz zum salzsauren Salz ist das schwefelsaure Diamino-dioxy-arsenobenzol sehr schwer löslich in Wasser; daher geben selbst verdünnte Lösungen des Chlorhydrats mit Schwefelsäure oder Sulfaten einen (gelblichweißen) Niederschlag. Diamino-dioxy-arsenobenzol zeigt ferner zahlreiche Farben- und Kondensationsreaktionen; so gibt es z. B. mit einer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in verdünnter Salzsäure Orangefärbung und alsbald einen orangefarbenen Niederschlag. Die Reaktion ist auch bei ziemlicher Verdünnung deutlich; sie läßt sich weiter verschärfen, wenn man der Aldehydlösung etwas Sublimat zusetzt, und ist dann geeignet zum Salvarsannachweis in Körpergeweben.

Sehr bedeutsam für die praktische Anwendung ist die Tatsache, daß das salzsaure Diamino-dioxy-arsenobenzol gleich anderen Arsenoverbindungen leicht oxydabel ist; der Luft ausgesetzt, enthält es alsbald einen größeren oder geringeren Prozentsatz[1]) an dem weit toxischeren Amino-oxy-phenylarsinoxyd und ist infolgedessen selbst toxischer geworden. Die Injektion solcher Präparate wäre für die Patienten gefährlich; daher muß alles vermieden

[1]) Derselbe läßt sich titrimetrisch bestimmen. Vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 764.

werden, was eine Oxydation der Substanz bewirken kann, wie Aufbewahrung in anderen als den offizinellen Packungen, längeres Stehenlassen der Injektionslösung, Schütteln derselben mit Luft usw.

Bei energischerer Sauerstoffeinwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobenzol, z. B. beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, entsteht Amino-oxy-phenylarsinsäure, so bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, oder wenn man der Lösung des Chlorhydrats solange Jodlösung zufügt, als das Jod verbraucht wird. Auf der letzteren Reaktion hat Gaebel (Ar. 249, 241—247) eine maßanalytische Salvarsanbestimmung basiert; die gefundenen Werte fallen jedoch etwas zu niedrig aus, wie dies von Ehrlich und Bertheim schon früher beim Diamino-arsenobenzol beobachtet wurde [B. 44, 1263].

Im festen Zustand ist das Dichlorhydrat bei der Aufbewahrung in den geeigneten Ampullen durchaus haltbar; weniger gilt dies für seine Lösungen. Namentlich sind die alkalischen Phenolatlösungen auch bei vollständigem Luftabschluß sehr veränderlich. Sie erleiden beim Stehen die gelegentlich schon erwähnte verwickelte Zersetzung der substituierten Arsenoverbindungen, indem sie sich rot färben und schließlich unter völliger Verfärbung der Flüssigkeit dunkelrotbraune Niederschläge von komplizierter Zusammensetzung fallen lassen. Die Anfänge dieses Zersetzungsprozesses sind chemisch kaum, wohl aber auf biologischem Wege durch die Erhöhung der Toxizität nachzuweisen [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 762—766].

Das salzsaure 3,3′-Diamino-4,4′-dioxy-arsenobenzol, von Ehrlich und Bertheim im Georg Speyer-Hause dargestellt, wurde von Ehrlich und Hata in eingehendster Weise nach der biologischen Seite erprobt. Es folgte die schwere Zeit der Einführung in die Therapie, woran sich ein großer Kreis hervorragender Aerzte und Kliniker beteiligte. Im Dezember 1910 wurde das Mittel freigegeben. Es wird hergestellt durch die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. und unter der geschützten Marke „Salvarsan" in den Handel gebracht. Es dient als hervorragendes Spezifikum gegen die schweren Spirillosen des Menschen, insbesondere Syphilis, Framboesie, Recurrens, und ist auch bereits bei anderen Krankheiten, wie Malaria tertiana, ferner in der Tierheilkunde bei der Brustseuche der Pferde und der afrikanischen Rotzkrankheit mit Erfolg angewandt worden.

Bei der außerordentlichen Bedeutung des Salvarsans mögen hier einige weitere Daten ihre Stelle finden. Es war ein langer und vielfach gewundener Weg, den Ehrlich [1]) und seine Mitarbeiter bis zur schließlichen Synthese dieses Präparates zurückzulegen hatten. Die Hauptmark-

[1]) Vgl. hierzu und zum folgenden insbesondere Ehrlich-Hata, Chemotherapie der Spirillosen.

steine auf diesem Wege, dessen zahlreiche Etappen in der hohen Laboratoriumsnummer „606" zum Ausdruck kommen, waren die folgenden:

1. Der Arsenoceptor der Parasiten vermag nicht das fünfwertige, sondern nur das dreiwertige Arsen zu verankern. Es bedeutet daher einen großen Fortschritt, dem erkrankten Organismus die Mühe der Reduktion abzunehmen und ihm das Heilmittel gleich in der wirksamen Form der Arsenoverbindung darzubieten.

2. Mit Hilfe der arsenfesten Stämme (vgl. unter Arsenophenylglycin) wurde gezeigt, daß die Parasiten außer dem Arsenoceptor weitere Chemoceptoren aufweisen, und es wurden chemische Gruppierungen, „Haptophore", gefunden, die von diesen Chemoceptoren gebunden werden. Ein Stoff, der außer der toxophoren Arsengruppe einen Haptophor enthält, vermag daher den Krankheitserreger an mehreren Stellen, also besonders energisch anzugreifen.

3. Das p-Arsenophenol wurde als wirksam auf Spirillen erkannt, war aber noch mit außerordentlichen Nachteilen behaftet. Durch systematische Modifikation der Atomgruppierung $OH . C_6H_4As:$, in engster Fühlung mit den Tierversuchen, ergab sich als Endresultat, daß mit der Einführung einer Aminogruppe in *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe ein „eutherapeutisches Maximum" erzielt wird.

So entstand also das Diamino-dioxy-arsenobenzol als ein wirkliches Heilmittel. Es erfüllt die Anforderungen, die man an ein solches stellen muß. Denn es ist nicht organotrop; bei richtiger Anwendung reduzieren sich die Nebenwirkungen auf ein Minimum; eine absolute Unschädlichkeit wird aber wohl ein wirksames Chemikale überhaupt niemals zeigen. Dabei ist es im höchsten Grade parasitotrop, genauer gesagt spirillotrop, da es ja auf Spirillen eingestellt ist. Diese beiden Punkte kommen zum Ausdruck in dem Verhältnis von heilender Dose zu ertragener Dose, dem Maßstab für die Güte und Brauchbarkeit eines Heilstoffes. Dieses Verhältnis liegt für das Salvarsan besonders günstig, indem man mit einem relativ geringen Bruchteil der ertragenen Dosis Heilung erzielt.

Auf eine sehr wichtige Erscheinung sei noch hingewiesen. Eine große Reihe der bei der Anwendung des Salvarsans beobachteten sog. Nebenwirkungen sind nicht dem Präparat zur Last zu legen. Sie sind vielmehr, worauf zuerst Wechselmann aufmerksam gemacht hat, eine Folge der Verunreinigung des Wassers bzw. der physiologischen Kochsalzlösung, worin die Substanz zum Zwecke der Injektion gelöst wird, durch Bakterien und deren Endotoxine („Wasserfehler") [vgl. Ehrlich, Münch. med. Wochenschr. Bd. 58, 2481 (1911) und Zeitschr.

f. Chemotherapie, I. Teil, Bd. 1, S. 1 u. ff. (1912)]. Denn die Anwesenheit der letzteren bedingt eine Erhöhung der Toxizität des Salvarsans [W. und N. Yakimoff, Münch. med. Wochenschrift Bd. 58, 2601 (1911); Bd. 59, 124 (1912)]. Aehnlich wirken gewisse Chemikalien wie Calciumsalze usw. [Gonder, Arch. f. Schiffs- und Tropenhygiene Bd. 16, S. 87 (1912)]. Für die Praxis ergibt sich daraus die Notwendigkeit, beim Bereiten von Salvarsanlösungen zu Injektionen nur absolut reines Wasser zu verwenden, wie man es durch Destillation unmittelbar vor dem Gebrauch erhält.

Die Literatur über Salvarsan ist außerordentlich umfangreich und kann hier nicht berücksichtigt werden. (Ein Teil ist in den „Abhandlungen über Salvarsan", gesammelt und herausgegeben von Ehrlich, Lehmanns Verlag, in Buchform erschienen.) Es seien wieder nur einige Arbeiten erwähnt, die auch chemische Daten bringen.

„Chemotherapie der Spirillosen": Ehrlich-Hata, Springers Verlag.

Reaktionen des Salvarsans: Abelin, C. 11, II, 55. Bressanin, C. 11, II, 1968.

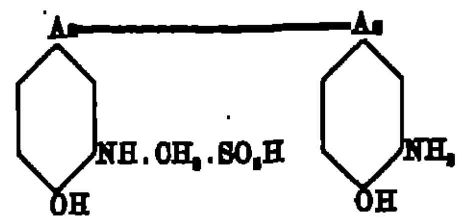
Nachweis, Analyse, quantitative Bestimmung; speziell auch im Harn (vgl. auch unter Reaktionen): Heiduschka, Bisky, C. 11, I, 841. Gaebel, Ar. 249, 49; 241 [1911]. Bohrisch, Kürschner, C. 12, I, 449. Merkuriew, C. 12, I, 1795. Lehmann, C. 12, II, 750.

Ausscheidung: Fischer, Hoppe, Münch. med. Wochenschr., 1910, Nr. 29. Greven, C. 12, II, 1764. Bongrand, C. 12, I, 274. Valenti, C. 12, I, 2049. Abelin, Münch. med. Wochenschr. 1911, 1771 (Nr. 33).

Derivate des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzols.

Die Handhabung des Salvarsans ist für den praktischen Arzt keine ganz einfache; um die Injektionsflüssigkeit aus dem Handelspräparat zu bereiten, muß man zunächst in Wasser lösen, darauf durch Zusatz einer passenden Alkalimenge die Umwandlung ins Alkaliphenolat bewirken; auch reagiert diese Phenolatlösung alkalisch. Es ist daher versucht worden, das Salvarsan in eine Form überzuführen, die, bei gleicher Unschädlichkeit und Wirksamkeit, den Vorzug hat, sich in Wasser leicht und mit neutraler Reaktion aufzulösen. Verschiedene zu diesem Ende eingearbeitete Verfahren haben das Gemeinsame, daß in die Aminogruppe(n) des Diamino-dioxy-arsenobenzols ein saurer, salzbildender Rest eingeführt wird.

So läßt man nach D.R.P. 249726 auf die Base des Salvarsans Formaldehyd und Natriumbisulfit einwirken und gewinnt durch Fällung mit Salzsäure das 3-ω-Sulfomethyl-amino-3'-amino-4,4'-dioxy-arsenobenzol



ein hellgelbrotes Pulver, unlöslich in Wasser und Lösungsmitteln. Dieser Körper bildet mit 1 Mol Alkali in Wasser leicht, mit **neutraler Reaktion**, lösliche Salze, die durch Eindampfen im Vakuum oder Fällen mit Alkohol (Aceton) in fester Form gewonnen werden können.

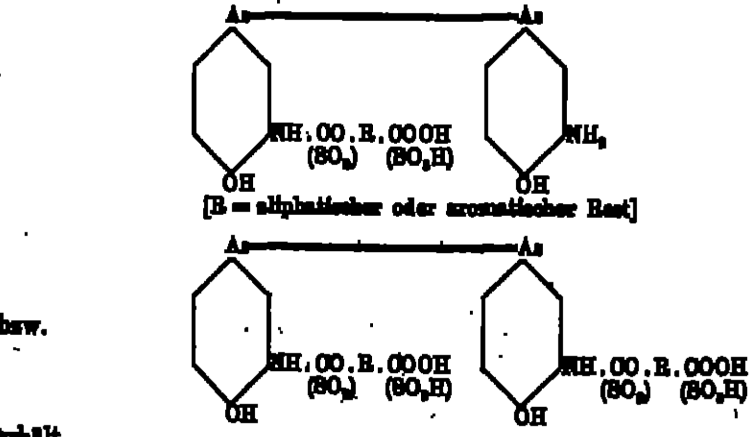
Nach dem D.R.P. 250745 bringt man **Monohalogenessigsäure** (oder deren Homologe) zur Einwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobenzol und gelangt so, je nach den Bedingungen, zur **Dioxy-amino-arsenobenzol-aminoessigsäure** (I) oder zur **Dioxy-arsenobenzol-diaminoessigsäure** (II)

$$\text{I}\quad HO_2C.CH_2.\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH}\!>\!C_6H_3.As{=}As.C_6H_3\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH_2}$$

$$\text{II}\quad HO_2C.CH_2.\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH}\!>\!C_6H_3.As{=}As.C_6H_3\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH.CH_2.CO_2H}$$

Diese Säuren lassen sich in Alkalien derart lösen, daß die Flüssigkeit **neutral reagiert**; die dabei entstehenden Alkalisalze werden durch Fällen mit Alkohol (Aceton) oder auch durch Eindampfen im Vakuum in fester Form erhalten.

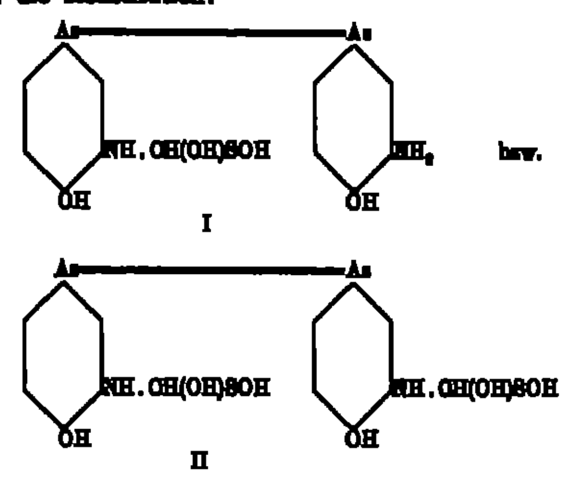
Hier ist auch das belgische Patent 247660 zu nennen, nach welchem man aus Diamino-dioxy-arsenobenzol und den Chloriden mehrbasischer Säuren (Carbonsäuren, Sulfosäuren) Körper vom Typus



erhält.

Praktische Bedeutung hat das Verfahren des D.R.P. 245756 erlangt. Diamino-dioxy-arsenobenzol läßt sich mit **Formaldehyd-**

sulfoxylat kondensieren, wobei je nach den Bedingungen ein oder zwei Sulfoxylatreste in das Molekül eintreten. Die entstehenden Substanzen dürften die Konstitution:



haben. Verbindung I bildet mit 1 **Mol** Natron, Verbindung II mit 2 **Molen** Natron ein in Wasser **leicht** mit **neutraler Reaktion** lösliches Natriumsalz, das durch Fällen mit Alkohol (Aceton) oder Eindampfen im Vakuum in fester Form erhalten wird. Das Natriumsalz der Verbindung I (mit **einem** Sulfoxylatrest) wird von den **Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning** unter dem geschützten Namen „**Neosalvarsan**" in den Handel gebracht. Es bietet den Vorteil, daß es mit Wasser bzw. physiologischer Kochsalzlösung ohne weiteres eine zur Injektion geeignete Lösung liefert. Vgl. **Ehrlich**, Chem. Ztg. 1912, 637; **Schreiber**, Münch. med. Wochenschr. Bd. 59, 905 (1912); Chem. Ztg. 1912, 424.

Einige **weitere** Derivate des Diamino-dioxy-arsenobenzols, ein **3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-5,5'-dijod-arsenobenzol**, ferner **Acetylprodukt, Harnstoff** und **Aldehyd-Kondensationsprodukte** aus Diamino-dioxy-arsenobenzol sind in ihrem **biologischen** Verhalten beschrieben in **Ehrlich-Hata**, Chemotherapie der Spirillosen, S. 35 bis 42, woselbst die Konstitutionsformeln angegeben sind.

Methylierte 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzole.

3,3'-Dimethylamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol,

$$\begin{matrix} CH_3 . NH \\ HO \end{matrix} > C_6H_3 . As = As . C_6H_3 < \begin{matrix} NH . CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

Methylamino-phenolarsinsäure wird unter Neutralisieren mit Natronlauge in Wasser gelöst und bei ca. 50° mit Natriumhydrosulfit reduziert. Man filtriert die ausgeschiedene Rohbase ab und wäscht mit Wasser aus. Sie läßt sich analog der nicht methylierten Verbindung in ein **Dichlorhydrat** überführen. Dieses bildet ein grauweißes oder gelbliches Pulver; seine wäßrige Lösung gibt mit p-**Dimethyl-**

amino-benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure eine braunorange gefärbte Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag (Unterschied vom Salvarsan). Auf Zusatz von Natronlauge wird erst die Base gefällt, die dann als Alkaliphenolat mit gelber Farbe in Lösung geht. Schüttelt man diese Phenolatlösung mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid, so scheidet sich ein Acetylprodukt aus; dasselbe ist unlöslich in wäßriger Salzsäure, spielend löslich in Alkali (Unterschied vom Tetramethyldiamino-dioxy-arsenobenzol, s. d.). Das Sulfat des Dimethylamino-dioxy-arsenobenzols ist in Wasser schwer löslich, daher wird die wäßrige Lösung des Chlorhydrats durch Schwefelsäure gefällt [Bertheim, B. 45, 2136].

3,3'-Tetramethyldiamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol,

$$\frac{(CH_3)_2N}{HO}>C_6H_3 . As = As . C_6H_3<\frac{N(CH_3)_2}{OH}.$$

Entsteht durch Reduktion der Dimethylamino-phenolarsinsäure mit Hydrosulfit. Das Dichlorhydrat ist ein gelblich-weißes Pulver, leicht löslich in Wasser. Schwefelsäure fällt die wäßrige Lösung nur ganz allmählich. Die Lösung der Base in möglichst wenig Alkali gibt beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid einen Niederschlag eines Acetylproduktes, das in verdünnter, wäßriger Salzsäure klar löslich ist, sich in Natronlauge aber nur ganz allmählich löst, indem die Acetylierung hier offenbar an der Hydroxylgruppe erfolgt (Unterschied vom Dimethylamino-dioxy-arsenobenzol, s. oben). [Bertheim, B. 45, 2132.]

3,3'-Hexamethyldiammonium-4,4'-dioxy-arsenobenzol,

$$\frac{X(CH_3)_3N}{HO}>C_6H_3 . As = As . C_6H_3<\frac{N(CH_3)_3X}{OH}$$

[X = OH, Cl usw.].

Darstellung durch Reduktion der Trimethylammonium-phenolarsinsäure mit Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur. Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in wäßriger Natronlauge und in verdünnter Salzsäure [Bertheim, B. 45, 2135].

Alle drei methylierten Diamino-dioxy-arsenobenzole zeigen gegenüber der nicht methylierten Verbindung, dem Salvarsan, eine stark erhöhte Toxizität und eine außerordentliche Verschlechterung der Heilwirkung: der Eintritt der Methylgruppe wirkt also hier, wie auch in anderen Fällen, ausgesprochen dystherapeutisch [loc. cit.].

3,5,3',5'-Tetramino-4,4'-dioxy-arsenobenzol,

$$(H_2N)_2(OH)C_6H_2 . As = As . C_6H_2(OH)(NH_2)_2.$$

Entsteht durch Behandeln der 3,5-Dinitro-4-oxy-phenylarsinsäure mit stark überschüssigem Natriumhydrosulfit, indem sowohl die Nitrogruppen zu Aminogruppen, als auch der Arsensäurerest zur Arsenogruppe reduziert wird. Hellgelbes Pulver, nicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, dagegen leicht in Alkalien und verdünnter Salzsäure. Zersetzt sich bei 155—157° unter Schwärzung [D.R.P. 224953, C. 10, II, 701—702].

Homologe und Isomere des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzols

3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-5,5'-dimethyl-arsenobenzol, Diaminoarsenokresol,

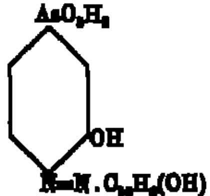
$$\begin{matrix}(3)\\(4)\\(5)\end{matrix}\begin{matrix}H_2N\\HO\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C_6H_2.As = As.C_6H_2\!<\!\begin{matrix}NH_2\\OH\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}(3')\\(4').\\(5')\end{matrix}$$

Bildung durch totale Reduktion der 3-Nitro-4-oxy-5-methylphenyl-arsinsäure mit Natriumhydrosulfit. Fahlgelbes Pulver, schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und verdünnter Salzsäure. Schmilzt unter Zersetzung bei 165—167° [D.R.P. 224953, C. 10, II, 701].

4,4'-Diamino-3,3'-dioxy-arsenobenzol,

$$\begin{matrix}(3)\\(4)\end{matrix}\begin{matrix}HO\\H_2N\end{matrix}\!>\!C_6H_3.As = As.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\begin{matrix}(3')\\(4').\end{matrix}$$

Man erhält die Verbindung durch Reduktion der 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure (s. d.) [Benda, B. 44, 3580; D.R.P. 244790, C. 12, I, 1065—1066]. Einfacher ist es jedoch, diese Arsinsäure, die auf dem Umwege über ihre Diazoverbindung erhalten wird, gar nicht erst zu isolieren. Man geht vielmehr von den aus der Diazoverbindung zu erhaltenden Azofarbstoffen aus, beispielsweise dem Farbstoff mit β-Naphtol:



Dieser wird in Wasser unter Zusatz von Natronlauge und Natriumacetat gelöst und bei etwa 25° mit überschüssigem Natriumhydrosulfit versetzt. Erwärmt man jetzt gelinde (35—38°), so erfolgt unter Entfärbung die Spaltung des Azofarbstoffs in der bekannten Weise. Es entstehen die beiden Aminokörper 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure und 1,2-Amino-naphtol. Man kühlt jetzt auf + 10° ab und saugt vom ausgefallenen Amino-naphtol ab. Die letzten Reste desselben entfernt man aus dem Filtrat durch Sättigen mit Kohlensäure. Nach nochmaligem Filtrieren digeriert man bei 65—70°. Dabei wird die in der Lösung befindliche 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure durch das noch vorhandene Hydrosulfit zur Arsenoverbindung, dem 4,4-Diamino-3,3'-dioxy-arsenobenzol, reduziert. Letzteres scheidet sich in gelben Flocken aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden [Benda, B. 44, 3581; D.R.P. 244789, C. 12, I, 1065].

Aus dieser Rohbase kann man durch Lösen in alkoholischer Salzsäure, Filtrieren und Fällen mit Äther das dem Salvarsan isomere salzsaure 4,4'-Diamino-3,3'-dioxy-arsenobenzol erhalten. Schwach gelbliches Pulver, leicht löslich in Wasser. Natriumacetat scheidet aus der Lösung des Chlorhydrats die freie Base ab, die mit Alkalilauge als Phenolat in Lösung geht.

Das schwefelsaure 4,4'-Diamino-3,3'-dioxy-arsenobenzol,

$$H_2SO_4\,[H_2N.C_6H_3(OH)As:]_2,$$

ist in Wasser schwer löslich und entsteht daher als Niederschlag beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumsulfat [Benda, B. 44, 3583].

5,5'-Diamino-2,2'-dioxy-arsenobenzol,

$$\begin{matrix}(2)\\(5)\end{matrix}\begin{matrix}HO\\H_2N\end{matrix}\!>\!C_6H_3.As = As.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.\begin{matrix}(2')\\(5')\end{matrix}$$

Entsteht mittels durchgreifender Reduktion der 5-Nitro-2-oxy-phenylarsinsäure, z. B. mit Natriumhydrosulfit; gelbliches Pulver, löslich in Alkali-

lange und in Salzsäure. Das mikrokristallinische **Dichlorhydrat** ist ebenfalls **isomer** mit dem Salvarsan [**Benda**, B. 44, 3296].

κ) Arsenoverbindungen des *ortho*-Phenylendiamins.

3,4,3',4'-Tetramino-arsenobenzol, $(H_2N)_2C_6H_3 . As = As . C_6H_3(NH_2)_2$.
Darstellung durch energische Reduktion der 3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure. Die Verbindung läßt sich zur 3,4-Diamino-phenylarsinsäure oxydieren [**Bertheim**, B. 44, 3093].

λ) Unsymmetrische Arsenoverbindungen.

Im vorhergehenden ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß man durch **Kondensation** von **Arsinen** mit **Arsinoxyden** (**Chlorarsinen**) zu **Arsenoverbindungen** gelangen kann. Mit Hilfe dieser Reaktion ist es zuerst gelungen, auch **unsymmetrische Arsenoverbindungen** darzustellen:

$$RAsH_2 + OAsR' \rightarrow RAs : AsR' + H_2O$$
$$RAsH_2 + Cl_2AsR' \rightarrow RAs : AsR' + 2\,HCl$$

[**Kahn**, Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 254187].

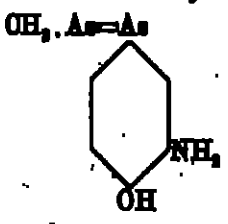
Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß diese unsymmetrischen Arsenokörper auch auf dem Wege der **Reduktion** hergestellt werden können. Mischt man nämlich **zwei verschiedene Arsinsäuren** oder **Arsinoxyde** oder eine **Arsinsäure** mit einem **Arsinoxyd** (mit anders geartetem Kern) im **molekularen Verhältnis** und unterwirft dieses Gemisch der **Reduktion**, so sollte man theoretisch die gleichzeitige Bildung von drei verschiedenen Arsenoverbindungen erwarten (zwei symmetrischen und einer unsymmetrischen: RAs : AsR, R'As : AsR', RAs : AsR'): in Wirklichkeit entsteht aber nur die **unsymmetrische** Verbindung:

$$RAsO_3H_2 + R'AsO_3H_2 + 4H_2 \rightarrow RAs : AsR' + 6H_2O$$
$$RAsO + R'AsO + 2H_2 \rightarrow RAs : AsR' + 2H_2O$$
$$RAsO_3H_2 + R'AsO + 3H_2 \rightarrow RAs : AsR' + 4H_2O$$

[D.R.P. 251104, C. 12, II, 1414].

Die unsymmetrischen Arsenoverbindungen zeigen in chemischer und biologischer Hinsicht die Merkmale ihrer beiden verschiedenen Komponenten in sich vereinigt.

Methan-arseno-3-amino-4-oxy-benzol.



Ein Gemisch gleicher Moleküle **Methylarsinoxyd** und **3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd** wird in methylalkoholisch-wäßriger Lösung der Reduktion mit Natriumhydrosulfit unterworfen. Das Produkt scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus und bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein gelbes Pulver, das in verdünnter Salzsäure sowie in wäßriger Natronlauge löslich ist; die salzsaure Lösung trübt sich sehr bald, sofort beim Erwärmen, die alkalische ist beständiger [D.R.P. 253226].

4-Amino-4'-oxy-arsenobenzol, $H_2N.C_6H_4.As=As.C_6H_4.OH$. Darstellung durch Kondensation von 4-Aminophenylarsin mit 4-Oxyphenylarsinoxyd in methylalkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure; durch Zusatz von Natriumacetat wird das Produkt ausgefällt. Gelbes Pulver, zersetzt sich bei ca. 200°; löslich in Salzsäure und Natronlauge, unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln [D.R.P. 254187].

3-Amino-4-oxy-arsenobenzol, $(H_2N)(OH)C_6H_3.As=As.C_6H_5$, entsteht durch Kondensation von 3-Amino-4-oxy-phenylarsin mit Phenylarsinoxyd [D.R.P. 254187] oder durch Reduktion eines Gemisches aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd (1 Mol) und Phenylarsinoxyd (1 Mol). Fahlgelbes Pulver, löslich in Alkohol, Aceton, verdünnter Salzsäure und Natronlauge [D.R.P. 251104, C. 13, II, 1414].

Dichlorhydrat des 3',4-Diamino-4'-oxy-arsenobenzols,

$$HCl, H_2N.C_6H_4.As=As.C_6H_3(OH)(NH_2), HCl.$$

Man reduziert ein molekulares Gemisch aus Amino-oxy-phenylarsinsäure und Aminophenylarsinsäure (oder Aminophenylarsinoxyd) mit Zinnchlorür-Salzsäure unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure. Das Dichlorhydrat fällt dabei als gelber, mikrokristallinischer Niederschlag aus. Es ist in Wasser klar löslich und gibt beim Uebersättigen mit Alkali eine ebenfalls klare Lösung des Alkaliphenolats. Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt Schwefelsäure ein unlösliches Sulfat als hellgelben, flockigen Niederschlag [D.R.P. 251104, C. 13, II, 1414].

4-Glycin-3'-amino-4'-oxy-arsenobenzol,

$$HO_2C.CH_2.NH.C_6H_4.As=As.C_6H_3(OH)(NH_2).$$

Man kondensiert salzsaures Phenylglycin-arsenchlorür,

$$HCl, COOH.CH_2.NH.C_6H_4.AsCl_2,$$

oder auch Phenylglycinarsinoxyd mit Amino-oxy-phenylarsin [D.R.P. 254187]. Oder man unterwirft ein molekulares Gemisch aus Phenylglycin-arsinoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd der Reduktion mit Natriumhydrosulfit [D.R.P. 251104, C. 13, II, 1414]. Das Produkt bildet ein gelbes bis bräunliches Pulver, das einerseits als Carbonsäure schon in ganz schwachen Alkalien (Natriumbicarbonat), andererseits als Amin in verdünnter, wäßriger Salzsäure klar löslich ist.

3,5-Dichlor-4,4'-dioxy-3'-amino-arsenobenzol,

$$(OH)C_6H_2Cl_2.As=As.C_6H_3(NH_2)(OH).$$

Ein molekulares Gemenge aus 3,5-Dichlor-4-oxyphenylarsinoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd wird mit Natriumhydrosulfit reduziert. Das Produkt bildet ein lebhaft gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, klar löslich in verdünnter, wäßriger Salzsäure, in Natronlauge sowie in Sodalösung; es löst sich ferner in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und besonders leicht in Aether [D.R.P. 251104, C. 13, II, 1414].

II. Die sekundären Arsinverbindungen.

1. Sekundäre Arsine.

In dieser Reihe ist bisher einzig und allein beschrieben das

Diphenylarsin, $(C_6H_5)_2AsH$.

Es entsteht analog dem Phenylarsin durch Reduktion der Diphenylarsinsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und bildet ein farbloses Oel, das unter 25 mm Druck bei 174° siedet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; an der Luft wird es fast augenblicklich zu Diphenylarsinoxyd und Diphenylarsinsäure oxydiert. Mit Brom in Aether entsteht Diphenylarsintribromid, $(C_6H_5)_2AsBr_3$, mit Jod Diphenylarsinjodid, $(C_6H_5)_2AsJ$ [Dehn, Wilcox, Am. 35, 45]. Ueber die Zersetzung des Diphenylarsins durch Hitze vgl. Dehn, Am. 40, 119.

2. Sekundäre Halogenarsine.

Diese Körperklasse ist wichtig, weil sie im allgemeinen das Ausgangsmaterial für die Bereitung der anderen sekundären Arsinverbindungen darstellt. — Sieht man von speziellen Bildungsweisen ab, so führen zwei Wege zu den sekundären Halogenarsinen. Entweder man geht von den primären Chlorarsinen aus und behandelt sie mit Quecksilberdiaryl, wobei die Bildung der sekundären Verbindung im wesentlichen nach der Gleichung erfolgt:

$$2RAsCl_2 + Hg(R')_2 = 2RR'AsCl + HgCl_2.$$

Oder man lagert an die tertiären Arsine Halogen an und erhitzt die entstandenen Arsindihalogenide bzw. unterwirft sie einer geeigneten Destillation; sie spalten sich dann in sekundäre Halogenarsine und Halogenkohlenwasserstoff:

$$R_3AsCl_2 \rightarrow R_2AsCl + RCl.$$

Durch Einwirkung von Alkali gehen die sekundären Halogenarsine in die entsprechenden Oxyde über, aus denen sie umgekehrt durch Einwirkung starker Halogenwasserstoffsäuren erhalten werden können.

Methyl-phenyl-bromarsin, $(CH_3)C_6H_5.AsBr$, wird aus Dimethylphenylarsin-dibromid bei 180° erhalten:

$$(CH_3)_2C_6H_5.AsBr_2 \rightarrow (CH_3)C_6H_5.AsBr + CH_3.Br$$

[Winmill, Soc. 101, 723]. Farblose Flüssigkeit vom Sd. 250°.

Aethylphenyl-chlorarsin, $(C_2H_5)C_6H_5.AsCl$, entsteht ebenso aus Diäthylphenyl-arsindichlorid bei 160—180°. Farblose Flüssigkeit, die bei 240° unter Zersetzung siedet [Soc. 101, 720—721].

Aethylphenyl-bromarsin, $(C_2H_5)C_6H_5AsBr$. Darstellung aus Diäthyl-phenyl-arsin-dibromid bei 200° im Kohlensäurestrom. Fast farblose Flüssigkeit, die sich bei Destillation unter Atmosphärendruck zersetzt [Soc. 101, 780].

Diphenylchlorarsin, $(C_6H_5)_2AsCl$, wurde zuerst als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Phenylchlorarsins aus Quecksilberdiphenyl und Arsentrichlorid beobachtet [La Coste, Michaelis, A. 201, 215]. Zur Darstellung läßt man Quecksilberdiphenyl auf Phenylchlorarsin in der Siedehitze einwirken:

$$2C_6H_5AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = 2(C_6H_5)_2AsCl + HgCl_2.$$

Um die Bildung von Triphenylarsin möglichst zu vermeiden, verwendet man einen starken Ueberschuß von Phenylchlorarsin und erhitzt nur kurze Zeit (5—10 Minuten). Man gießt dann vom Rückstande ab, wäscht mit Arsentrichlorid nach und fraktioniert. Das Diphenylchlorarsin geht oberhalb 300° über [La Coste, Michaelis, A. 201, 219; M., Link, A. 207, 195; M., A. 321, 141]. Auch aus Triphenylarsindichlorid kann Diphenylchlorarsin durch fraktionierte Destillation unter 13—14 mm Druck erhalten werden (neben Chlorbenzol):

$$(C_6H_5)_3AsCl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5.Cl$$

[M., A. 321, 142; vgl. auch Franz. P. 440126, Rep. Chem. 1912, 515]. Endlich entsteht es aus dem entsprechenden Oxyd (s. d.) mittels Salzsäure [M., A. 321, 142 und 146].

Das Diphenylchlorarsin bildet eine an der Luft nicht rauchende, hellgelbe, ölartige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,42231 bei 15°. Es siedet unter Atmosphärendruck bei 333°, bei 230° unter 13—14 mm Druck. In Wasser ist es unlöslich und wird davon in keiner Weise verändert. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Chlor und Brom liefert es feste Additionsprodukte, konzentrierte Salpetersäure oxydiert bei längerem Kochen zu Diphenylarsinsäure.

Diphenyl-bromarsin, $(C_6H_5)_2AsBr$, wurde aus Diphenylarsinoxyd durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr erhalten; gelbe ölige Flüssigkeit, die bei 356° siedet, aber auch im Kohlensäurestrom nicht völlig unzersetzt destillierbar ist [La Coste, Michaelis, A. 201, 230].

Diphenyl-jodarsin, $(C_6H_5)_2AsJ$, ein dunkelrotes Oel, wurde durch Einwirkung von Jod auf Diphenylarsin erhalten [Dehn, Wilcox, Am. 35, 48].

Dinitro-diphenyl-chlorarsin, $(NO_2.C_6H_4)_2AsCl$. Man behandelt Tetranitro-tetraphenyl-diarsin, $(NO_2.C_6H_4)_2As—As(C_6H_4.NO_2)_2$, in Benzolsuspension mit Chlor bis zur Lösung. Es resultiert Dinitro-diphenyl-arsintrichlorid, $(NO_2.C_6H_4)_2AsCl_3$, das durch Schütteln mit überschüssigem Ausgangsmaterial in Monochlorid übergeht. Man filtriert und verdunstet, wobei das Chlorarsin in schwach gelblichen Nädelchen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 112°, sind leicht löslich in Benzol, Chloroform sowie in Alkalien (nicht in Ammoniak). Durch Kochen mit Wasser liefert die Substanz das entsprechende Hydroxyd,

$$(NO_2.C_6H_4)_2As(OH)$$

[M., A. 321, 142].

Dinitro-diphenyl-bromarsin, $(NO_2.C_6H_4)_2AsBr$, entsteht völlig analog der Chlorverbindung und bildet durchsichtige wasserhelle Blättchen vom Sm. 98°.

4,4'-Dimethoxy-diphenyl-chlorarsin, Di-p-anisyl-chlorarsin, $(CH_3O.C_6H_4)_2AsCl$.

Man behandelt das entsprechende Arsenoxyd (s. d.) mit konzentrierter Salzsäure. Durch Umkristallisieren aus Aether erhält man lange, dünne, schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Aether sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich sind und bei 79—80° schmelzen [M., Weitz, B. 20, 50].

Diphenyl-jodarsin-4,4'-dicarbonsäure, Dibenzarsinjodür,

$$(CO_2H.C_6H_4)_2AsJ.$$

Man erhitzt **Dibenzarsinsäure** mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Das gebildete gelblichweiße Pulver wird abfiltriert, getrocknet und in Aether gelöst. Beim Verdunsten hinterbleibt das Produkt als undeutlich kristallinische Masse. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; Wasser zersetzt beim Kochen unter Bildung von Jodwasserstoff. Der Sm. liegt oberhalb 250° [La Coste, A. 208, 24].

Phenyl-4-methylphenyl-chlorarsin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3.C_6H_4 \end{matrix} > AsCl.$$

Man erhält die Substanz analog dem Diphenyl-chlorarsin durch Einwirkung von Quecksilber-di-p-tolyl auf Phenylchlorarsin in der Siedehitze. Man gießt vom Rückstande ($HgCl_2$) ab und versetzt mit Petroläther, wobei sich dunkle, ölige, später fest werdende Produkte abscheiden. Aus dem Filtrat verjagt man den Petroläther und fraktioniert dann im Kohlensäurestrom. Bis 300° geht Phenylchlorarsin über; die weitere Destillation erfolgt dann im Vakuum, wobei das Reaktionsprodukt zwischen 215 und 237° (20 mm Druck) übergeht. Es wird durch Rektifikation gereinigt und bildet dann eine wasserklare, ölige Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und gegen Wasser beständig ist. Unter Atmosphärendruck dürfte der Siedepunkt bei ca. 347° liegen; übrigens siedet die Substanz nicht einmal im luftverdünnten Raum konstant [215—237° bei 20 mm, 215—240° bei 30 mm]. Sie zeigt nämlich in der Hitze, ebenso wie andere Diaryl-chlorarsine, zur **Zersetzung** in **tertiäres Arsin und primäres Chlorarsin**:

$$2R_2AsCl = R_3As + RAsCl_2$$

[M., A. 321, 155].

4,4'-Dimethyl-diphenyl-chlorarsin, Di-p-tolyl-chlorarsin,

$$(CH_3.C_6H_4)_2AsCl.$$

Die Substanz entsteht (neben Tritolyl-arsin) durch Einwirkung von Quecksilber-di-p-tolyl auf stark überschüssiges p-Tolylchlorarsin, $(CH_3.C_6H_4)AsCl_2$, in der Siedehitze. Beim Fraktionieren geht der Körper etwa zwischen 330° und 360° über; der Siedepunkt dürfte etwa bei 340—345° liegen, ist aber auch hier nicht konstant wegen der bei der vorstehenden Substanz erwähnten Spaltung [La Coste, A. 208, 18]. Ditolylchlorarsin kann ferner aus dem **Tritolyl-arsindichlorid** erhalten werden, wenn man dieses im luftverdünnten Raum destilliert:

$$(CH_3.C_6H_4)_3AsCl_2 \rightarrow (CH_3.C_6H_4)_2AsCl + CH_3.C_6H_4Cl.$$

Aus dem Destillat scheidet sich das Chlorarsin in Kristallen ab, die nach dem Abpressen und Umkristallisieren aus Alkohol bei 45° schmelzen [M., A. 321, 160].

3. Sekundäre Arsinoxyde und -hydroxyde.

Man sollte erwarten, daß die sekundären Halogenarsine durch Einwirkung von Alkali in die entsprechenden Hydroxyde übergehen:

$$R_2AsCl + NaOH = R_2As(OH) + NaCl.$$

Diese „diarylarsinigen Säuren" sind aber nur in seltenen Fällen erhalten worden, dann nämlich, wenn im Benzolkern gleichzeitig stark negative Substituenten (NO_2, COOH) vorhanden sind. Meist entsteht statt des Hydroxyds das Oxyd von der Formel $R_2As—O—AsR_2$, und die zugehörige „diarylarsinige Säure" kann nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Ester $R_2As.OR'$ isoliert werden. — Durch starke Halogenwasserstoffsäuren werden die sekundären Arsinoxyde und -hydroxyde in die entsprechenden Halogenarsine zurückverwandelt.

Diphenylarsinoxyd, $[(C_6H_5)_2As]_2O$.

Natriumkarbonat wirkt auf Diphenylchlorarsin nicht ein, auch wäßrige Kali- oder Natronlauge reagiert nur schwer. Die Umwandlung in das Oxyd geht aber glatt von statten, wenn man das Chlorür in Alkohol löst und in der Hitze so lange alkoholische Kalilauge zufügt, bis die Reaktion alkalisch bleibt. Man filtriert vom Chlorkalium ab, verdunstet den Alkohol und wäscht den Rückstand alkalifrei. So dargestellt, bildet das Oxyd eine amorphe, weiße Masse. Aus heißem Äther kann es in warzenförmigen Kristallen erhalten werden, die bei 91—92° schmelzen [La Coste, Michaelis, A. 201, 229]. Eine direkte Synthese des Diphenylarsinoxyds beobachteten Sachs und Kantorowicz [B. 41, 2768] bei kurzer[1]) Einwirkung von arseniger Säure auf Phenylmagnesiumbromid in Äther; den Schmelzpunkt geben diese Autoren zu 90—91° an. Bemerkenswert ist das Verhalten des Diphenylarsinoxyds gegen Reduktionsmittel. Erhitzt man es in alkoholischer Lösung mit phosphoriger Säure, so wird es zum Tetraphenyl-diarsin (Phenylkakodyl):

$$(C_6H_5)_2As—As(C_6H_5)_2,$$

reduziert [M., Schulte, B. 15, 1954].

Diphenylarsinigsäure-phenylester, Phenoxyl-diphenylarsin, $(C_6H_5)_2As(O.C_6H_5)$. Wird aus Diphenylchlorarsin und Phenolnatrium in Xylol erhalten. Farblose Flüssigkeit, erstarrt nicht im Eis-Kochsalzgemisch. D. 1,8119 bei 11°, Sd. 290—291° unter 15 mm Druck. Kochendes Wasser spaltet den Ester in Phenol und Diphenylarsinoxyd [M., A. 321, 141].

Dinitro-diphenyl-arsinhydroxyd, Dinitro-diphenyl-arsinige Säure, $(NO_2.C_6H_4)_2As.OH$. Man behandelt das Chlorarsin mit Alkali; beim Ansäuern scheiden sich weiße Flocken des Hydroxyds aus. Aus Alkohol kristallisiert es in verfilzten Nädelchen, die bei 149° unter Braunfärbung schmelzen. Bemerkens-

[1]) Bei längerer Digestion entstand Triphenylarsin.

wert ist, daß die Substanz bei dreistündigem Erhitzen auf 110° nicht an Gewicht verliert [M., A. 321, 145].

Ein Dinitro-diphenylarsinhydroxyd ist auch im D.R.P. 254 345 erwähnt. Es soll durch gelinde Reduktion einer Dinitro-diphenyl-arsinsäure (welcher wird nicht gesagt; vielleicht ist die 4,4'-Dinitro-diphenylarsinsäure, s. d., des D.R.P. 250 264 gemeint) mit Hilfe von Jodwasserstoff in Eisessiglösung entstehen. Verpufft beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Soda, löslich in Eisessig, sowie in Natronlauge mit gelber Farbe.

Dimethoxy-diphenylarsinoxyd, Di-p-anisylarsinoxyd,

$$[(CH_3O.C_6H_4)_2As.]_2O.$$

Man erhitzt Trianisylarsin mit Jodwasserstoffsäure, wobei nach der Gleichung:

$$(CH_3O.C_6H_4)_3As + HJ = (CH_3O.C_6H_4)_2AsJ + CH_3O.C_6H_5$$

Dianisyljodarsin als rotes Oel neben Anisol entsteht. Es wird hierauf mit Natronlauge übersättigt, erwärmt, bis die rote Farbe verschwunden ist und schließlich mit Benzol extrahiert. Beim Abdunsten des letzteren hinterbleibt neben Anisol festes Dianisylarsinoxyd, das zur Reinigung aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert wird. Sm. 120° [M., Weitz, B. 20, 50].

Diphenylarsinhydroxyd-4,4'-dicarbonsäure, Dibenzarsinige Säure, $(COOH.C_6H_4)_2As.OH$, wird als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten, wenn man Dibenzarsinjodür in Soda löst und mit Salzsäure fällt. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich leicht in Alkohol.

Das Calciumsalz,

$$As\left<{(C_6H_4CO.O)_2Ca \atop OH}\right. + 2H_2O,$$

entsteht durch Kochen der Säure mit Calciumkarbonat und Wasser und Fällen des Filtrats mit Alkohol; weißer, pulvriger Niederschlag [La Coste, A. 208, 25].

Phenyl-4-Methylphenylarsinoxyd, Phenyl-p-tolylarsinoxyd,

$$[C_6H_5(CH_3.C_6H_4)As.]_2O.$$

Darstellung aus dem Chlorarsin mittels alkoholischer Kalilauge. Syrupartige, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit, die auch nach längerer Zeit nicht erstarrte [Michaelis, A. 321, 156].

4,4'-Dimethyl-diphenyl-arsinoxyd, Di-p-tolyl-arsinoxyd,

$$[(CH_3.C_6H_4)_2As.]_2O.$$

Man kocht das Chlorarsin längere Zeit mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge, filtriert vom Chlorkalium ab und leitet Kohlensäure ein. Nun wird vom ausgeschiedenen Kaliumkarbonat getrennt, der Alkohol verjagt und der Rückstand in Aether gelöst. Beim Verdunsten erhält man das Oxyd in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 93° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Tritolylarsin geben [La Coste, A. 208, 19].

4. Sekundäre Arsinmonosulfide.

Den sekundären Arsinoxyden entsprechen in ihrer Zusammensetzung die sekundären Arsinmonosulfide, $R_2As—S—AsR_2$.

Diphenylarsinsulfid, $[(C_6H_5)_2As.]_2S$, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Diphenylarsinoxyd

als zunächst harziger, bald kristallinisch werdender Niederschlag erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol resultieren weiße, seidenglänzende Nädelchen vom Sm. 67°. Das Sulfid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Aether, Eisessig; in Alkalien und einfachen Schwefelalkalien ist es nicht löslich. Durch konzentrierte Salzsäure geht es schon in der Kälte unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Diphenylchlorarsin über [Michaelis, A. 321, 145].

Dinitro-diphenylarsin-monosulfid,

$$(NO_2.C_6H_4)_2As-S-As(C_6H_4.NO_2)_2,$$

entsteht beim Kochen von wenig in Benzol gelöstem Schwefel mit so viel überschüssigem Tetranitro-tetraphenyl-diarsin,

$$(NO_2.C_6H_4)_2As-As(C_6H_4.NO_2)_2,$$

daß auch nach längerem Kochen noch etwas davon ungelöst bleibt. Man filtriert heiß und versetzt mit Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfid dann in kleinen, gelben, in Warzen gruppierten Nädelchen ab, die bei 156° schmelzen [M., A. 321, 145].

Diamino-diphenylarsin-monosulfid,

$$(NH_2.C_6H_4)_2As-S-As(C_6H_4.NH_2)_2.$$

Behandelt man eine stark ammoniakalische Lösung von Dinitro-diphenylarsinsäure (s. d.), $(NO_2.C_6H_4)_2AsO.OH$, mit Schwefelwasserstoff, so wird einerseits die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, andererseits die der Arsinsäure entsprechende Sulfarsinsäure (bzw. deren Ammonsalz) gebildet. Säuert man jetzt vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, so zersetzt sich die Sulfarsinsäure nach der Gleichung:

$$2(NH_2.C_6H_4)_2AsS.SH = [(NH_2.C_6H_4)_2As]_2S + H_2S + S_2.$$

Es entsteht also Diamino-diphenylarsinsulfid, das sich als Base in der salzsauren Flüssigkeit löst und daraus nach dem Abfiltrieren vom Schwefel durch Ammoniak als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt wird. Nach dem Trocknen stellt es ein weißes, amorphes Pulver vom Sm. 110° dar. Mit Säuren bildet es in Wasser lösliche Salze. Verdunstet man die Lösung in verdünnter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator, so scheidet sich das Sulfat:

$$2H_2SO_4, \genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_2.C_6H_4)_2As}{(NH_2.C_6H_4)_2As}>S$$

in schneeweißen, blätterigen Kristallen aus [M., A. 321, 146].

Diacetamino-diphenylarsinmonosulfid,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_3O.NH.C_6H_4)_2As}{(C_2H_3O.NH.C_6H_4)_2As}>S,$$

entsteht aus der vorstehend beschriebenen Aminoverbindung durch Auflösen in Essigsäureanhydrid und Fällen mit Wasser. Flocken, Sm. unscharf 175°, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol [M., A. 321, 148].

Phenyl-4-Methylphenylarsinsulfid,

$$\left[CH_3.\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_4}>As.\right]_2S,$$

stellt wie das Oxyd selbst ein dickes, nicht erstarrendes Oel dar [M., A. 321, 157].

5. Sekundäre Arsintrihalogenide, -oxyhalogenide und deren Ester.

Die sekundären Chlorarsine vermögen Halogen anzulagern und gehen dabei in die **Trihalogenide** $R_2AsClHlg_2$ über. Die diesen entsprechenden **Oxyhalogenide** $R_2As(OH)Hlg_2$ sind als solche nur in der **anhydrischen Form**:

$$\begin{bmatrix} R_2AsHlg_2 \\ R_2AsHlg_2 \end{bmatrix} O$$

bekannt; wohl aber kann man **esterartige Abkömmlinge** der **einfachen** (monomolekularen) Oxyhalogenide erhalten, indem man an die Ester der „diarylarsinigen Säuren" Halogen anlagert:

$$(C_6H_5)_2\underset{R.O\diagup}{As} + Hlg_2 = (C_6H_5)_2\underset{R.O\diagup}{AsHlg_2}.$$

Diphenylarsintrichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl_3$. Man läßt trockenes Chlor auf Diphenylchlorarsin einwirken. Es resultiert eine gelblich harte Masse, die nach öfterem Durchkneten und Verdrängung des überschüssigen Chlors ein hellgelbes, an der Luft stark rauchendes Pulver bildet. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man die Substanz in ziemlich großen, farblosen Tafeln vom Sm. 174° [La Coste, Michaelis, A. 201, 222]. Diphenylarsintrichlorid entsteht auch aus **Tetraphenyldiarsin** (s. d.) durch Einwirkung von Chlor [M., Schulte, B. 15, 1955]. Mit Wasser liefert das Trichlorid **Diphenylarsinsäure** und Salzsäure. Erhitzt man es vorsichtig im Kohlensäurestrom, so wird unter Rückbildung von Diphenylchlorarsin Chlor abgespalten; erhitzt man dagegen im Bombenrohr auf etwa 200°, so tritt Spaltung ein in Chlorbenzol und Monophenylchlorarsin:

$$(C_6H_5)_2AsCl_3 = C_6H_5AsCl_2 + C_6H_5Cl.$$

Diphenylarsinchlorobromid, $(C_6H_5)_2AsCl.Br_2$, wird erhalten, indem man mit trockenem Bromdampf beladene Kohlensäure unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit auf das Diphenylchlorarsin einwirken läßt. Ist Sättigung eingetreten, was man an der Farbe des Reaktionsproduktes erkennen kann, so verdrängt man den Ueberschuß von Brom durch Kohlensäure. Die Substanz stellt eine fleischrot gefärbte, an der Luft schwach rauchende Masse dar; scheint sich in Benzol oder Aether nur unter teilweiser Zersetzung zu lösen. Mit Wasser entsteht Diphenylarsinsäure neben Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Diphenylarsintribromid, $(C_6H_5)_2AsBr_3$, wurde durch Einwirkung ätherischer Bromlösung auf Diphenylarsin erhalten. Goldgelbe Platten, die bei 120° erweichen und bei 129° schmelzen. Die Substanz greift die Haut sehr stark an [Dehn, Wilcox, Am. [illegible], 47].

Diphenylarsinoxychlorid, $[C_6H_5AsCl_2]_2O$. Man behandelt Diphenylarsinoxyd mit trockenem Chlor. Das Reaktionsprodukt ist ein weißes Pulver vom Sm. 117°. Es ist reichlich löslich in heißem Benzol, läßt sich aber aus der Lösung nicht in Kristallen erhalten. Wasser führt es in Diphenylarsinsäure und Salzsäure über [La Coste, M., A. 201, [illegible]].

Phenylester des Diphenylarsin-oxychlorids, Phenoxyl-di-

phenylarsinchlorid, $(C_6H_5)_2As(O.C_6H_5)Cl_2$, scheidet sich in feinen, verfilzten Nadeln ab, wenn man eine Lösung des Diphenylarsinigsäure-phenylesters in Petroläther mit Chlor behandelt. Man wäscht mit Petroläther nach und trocknet im Vakuumexsikkator neben Phosphorpentoxyd. Der Körper schmilzt bei 121—122° und zersetzt sich an der Luft sowie durch Berührung mit Wasser schnell in Diphenylarsinsäure, Phenol und Salzsäure [M., A. 321, 144].

Phenylester des Diphenylarsin-oxybromids, Phenoxyl-diphenylarsinbromid, $(C_6H_5)_2As(O.C_6H_5)Br_2$. Entsteht analog der Chlorverbindung. Gelbrote Kristalle, die bei 100° schmelzen und leicht unter Anziehung von Feuchtigkeit in Diphenylarsinsäure und Phenol übergehen [M., A. 321, 145].

Phenyl-4-Methylphenylarsinoxychlorid,

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.C_6H_4\end{matrix}>AsCl_2\right]_2O.$$

Darstellung durch Anlagern von Chlor an Phenyl-p-Tolylarsinoxyd. Weiße, fächerförmig angeordnete Kristallnädelchen [M., A. 321, 157].

4,4'-Dimethyl-diphenyl-arsintrichlorid,

$$(CH_3.C_6H_4)_2AsCl_3,$$

wird als schwach gelbgefärbte, pulverige, leicht zusammenbackende Masse erhalten, wenn man Di-p-tolylchlorarsin unter Durchkneten mit einem Glasstab mit trockenem Chlor behandelt. Die Substanz gibt bei tropfenweißem Zusatz von Wasser unter Entwicklung von Salzsäure zunächst ein dickes Oel, das vielleicht ein **Oxychlorid** darstellt. Bei weiterem Wasserzusatz erstarrt dasselbe zu einer weißen, kristallinischen Masse von Di-p-tolylarsinsäure [**La Coste**, A. 208, 30].

6. Sekundäre Arsinsäuren.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Erwärmt man die sekundären Arsintrichloride, -oxychloride sowie deren Ester mit Wasser oder auch mit Alkalien, so gehen sie in die **sekundären Arsinsäuren** über:

$$R_2AsCl_3 + 2H_2O = R_2AsO.OH + 3HCl.$$

Statt vom **fertigen** Trichlorid auszugehen, kann man die Bildung desselben aus dem Chlorarsin und seine Zersetzung durch Wasser in eine Operation verschmelzen, indem man das Chlorarsin **bei Gegenwart von Wasser mit Chlor behandelt**:

$$R_2AsCl + 2H_2O + Cl_2 = R_2AsO.OH + 3HCl.$$

Die sekundären Arsinsäuren sind wohlcharakterisierte, gut kristallisierende Körper. Als Säuren sind sie **einbasisch**; ihre Salze mit Alkalien und Erdalkalien sind leicht löslich in Wasser, meist auch in Alkohol; weniger löslich sind die Salze mit Schwermetallen. Auch mit **1 Mol Mineralsäure** vermögen sich die sekundären Arsinsäuren zu vereinigen; sie zeigen also wie die **Kakodylsäure**, der sie ja in ihrem Bau entsprechen, ein amphoteres Verhalten.

Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO.OH$.

Diphenylarsintrichlorid wird mit Wasser erhitzt; beim Erkalten scheidet sich die Säure in feinen Nadeln aus [**Michaelis**, B. 9, 1569]. Bequemer übergießt man **Diphenylchlorarsin** (20 g) mit Wasser (100 g) und leitet bei 60—70° Chlor ein bis zur völligen Lösung des Chlorarsins; hierauf wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Er quillt dabei zu einer voluminösen, schneeweißen Kristallmasse von Diphenylarsinsäure auf [M., A. 321, 150]. Nach **Dehn** und **Wilcox** [Am. 35, 48] kann man sogar die Isolierung und Reindarstellung des Diphenylchlorarsins umgehen. Zu diesem Ende erhitzt man ein Gemisch aus Arsentrichlorid und der dimolekularen Menge Triphenylarsin im Rohr 30 Stunden auf 220°; das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und mit Chlor gesättigt. Nach dem Filtrieren kocht man mit überschüssiger Magnesiamischung; dabei werden **Arsensäure** und **Monophenylarsinsäure** gefällt, während **Diphenylarsinsäure** in Lösung bleibt und aus dem Filtrat durch Ansäuern abgeschieden wird. Die Ausbeute beträgt über 40% der Theorie.

Diphenylarsinsäure kristallisiert aus Wasser in weißen Nadeln, aus Alkohol, indem sie leicht löslich ist, in kurzen, sich meist durchkreuzenden Prismen. 100 Teile Wasser lösen bei 27°: 0,28 Teile, 100 Teile Alkohol bei 22°: 11,8 Teile, bei 55°: 57,7 Teile der Säure [**Dehn, Mac Grath**, C. 06, I, 1601]. Das spezifische Gewicht beträgt 1,545 [**Schröder**, B. 12, 564]. In Aether und Benzol ist die Diphenylarsinsäure auch beim Kochen kaum löslich; von Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 174° [**Dehn, Mac Grath** geben 164° an, loc. cit.]. Eine Anhydridbildung findet auch beim Erhitzen auf 190—200° nicht statt. Gegen chemische Agentien ist die Säure sehr beständig [**La Coste, Michaelis**, A. 201, 231]. Nach Versuchen von **Schulz** [B. 12, 21] wirkt Diphenylarsinsäure und ihre löslichen Salze schon in sehr geringer Menge giftig.

Salze der Diphenylarsinsäure.

Das Nitrat der Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO(O.NO_2)$, entsteht durch portionenweises Eintragen der Säure (5 g) in ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure (10 g) und konzentrierter Schwefelsäure (15 g). Man gießt auf Eis, löst die ausgeschiedene weiße Kristallmasse in Eisessig und verdunstet über Kalk. Das Nitrat wird so in feinen weißen Nädelchen erhalten, die bei 125° schmelzen und beim Kochen mit Wasser in Diphenylarsinsäure und verdünnte Salpetersäure gespalten werden. Aus stärkerer Salpetersäure läßt sich jedoch das Nitrat unverändert umkristallisieren [M., A. 321, 151].

Diphenylarsinsaures Natrium, $(C_6H_5)_2AsO.ONa$, weißes, höchst hygroskopisches Pulver, wird durch Neutralisieren von Diphenylarsinsäure mit Natronlauge und Eindampfen erhalten [**La Coste**, M., A. 201, 248].

Bariumsalz, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Ba$. Man löst die Säure in Barytwasser, fällt den Barytüberschuß mit Kohlensäure und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst; beim Verdunsten hinterbleibt das Salz als weiße, etwas schmierige Masse [loc. cit., S. 933].

Kupfersalze. a) **Neutrales Salz**, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Cu$, wird als hellblauer Niederschlag erhalten durch Vermischen einer Lösung von diphenylarsinsaurem Natrium mit einer möglichst neutralen Lösung von Kupfersulfat. b) **Basisches Salz**, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Cu + Cu(OH)_2$ bzw. $(C_6H_5)_2AsO.OCu(OH)$, entsteht durch Versetzen von diphenylarsinsaurem Natrium mit nicht völlig neutraler Kupfersulfatlösung und nachfolgendes Neutralisieren mit Natronlauge [loc. cit., S. 934].

Bleisalz, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Pb$, entsteht beim Versetzen von diphenylarsinsaurem Natrium mit Bleiacetatlösung als weißer, voluminöser Niederschlag. Arbeitet man in der Siedehitze, so scheidet sich das Salz in kleinen, seideglänzenden, wasserfreien Kristallnadeln aus [loc. cit.].

Silbersalz, $(C_6H_5)_2AsO.OAg$, weißer Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak sowie in Salpetersäure, wird durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung von Diphenylarsinsäure mit Silbernitrat erhalten [M., B. 9, 1569].

Homologe sekundäre Arsinsäuren.

Phenyl-4-Methylphenyl-arsinsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>AsO.OH.$$

Die Darstellung aus dem Phenyl-p-tolyl-chlorarsin mittels Chlor und Wasser verläuft analog der Bereitung der Diphenylarsinsäure. Nur muß man, um ein kristallisiertes Produkt zu erhalten, ganz reines Chlorarsin verwenden. Selbst dann scheidet sich die Säure anfangs leicht ölig aus, die feinen Tröpfchen gehen jedoch in einigen Tagen in ein büscheliges Aggregat von verfilzten weißen Nädelchen über, die sich leicht aus heißem Wasser umkristallisieren lassen; Sm. 158—160°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig leicht in heißem Wasser und Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser und Äther; die Verbindung löst sich auch leicht in konzentrierter Salpetersäure. Das **Silbersalz** fällt aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat als weißer Niederschlag aus und entspricht der Formel $(C_6H_5)(C_7H_7)AsO.OAg$ [M., A. 321, 157].

4,4'-Dimethyl-diphenylarsinsäure,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4 \\ CH_3.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>AsO.OH.$$

Man zersetzt Di-p-tolylarsintrichlorid (s. d.) mit Wasser. Es entsteht zunächst ein dickes Oel (das Oxychlorid?), das jedoch bei weiterem Wasserzusatz zu einer weißen kristallinischen Masse, der Ditolylarsinsäure, erstarrt. Die Säure kristallisiert aus Alkohol, indem sie leicht löslich ist, in kleinen körnigen Kristallen, die bei 167° schmelzen; in Wasser und in verdünnter Salzsäure sind sie auch in der Hitze nur sehr schwer löslich. — Das **Natriumsalz** kristallisiert aus einer heiß konzentrierten wäßrigen Lösung beim Abkühlen in feinen Nadeln. Das **Silbersalz**, $(C_7H_7)_2AsO.OAg$, entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat [La Coste, A. 208, 30].

Dibenzylarsinsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2AsO.OH$.

Läßt man Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzylchlorid und Arsentrichlorid einwirken, so entstehen unter geeigneten Bedingungen

nebeneinander **Tribenzylarsin**, **Tribenzylarsinchlorid** und **Dibenzylarsintrichlorid**, das letztere nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + Na_2 = (C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + 2NaCl.$$

Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich **Dibenzylarsinsäure** in folgender Weise isolieren. Man filtriert und zieht den Rückstand noch mehrfach mit wasserfreiem Aether aus. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt und der Aether verjagt. Die hinterbleibende, gefärbte Masse übergießt man mit Alkohol; hierbei verwandelt sich das **Dibenzylarsintrichlorid** in **Oxychlorid**, welch letzteres sich zum Teil, zusammen mit dem **Tribenzylarsin**, ausscheidet. Zur Trennung beider Körper kristallisiert man aus Alkohol unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak um; in der Kälte scheidet sich das Arsin fast vollständig aus, während **Dibenzylarsinsäure**, durch die Wirkung des Ammoniaks aus dem Oxychlorid gebildet, als Ammoniumsalz in Lösung bleibt und durch Abdampfen und Aufnehmen mit wäßriger Salzsäure gewonnen wird. — Weitere Mengen der Säure werden aus dem alkoholischen Filtrat vom Tribenzylarsin und Dibenzylarsinoxychlorid erhalten, indem man den Alkohol abdestilliert und mit gewöhnlichem Aether aufnimmt. Es resultiert ein weißes Pulver, bestehend aus **Tribenzylarsinoxychlorid** und **Dibenzylarsinoxychlorid**. Man kocht es mit verdünnter Natronlauge, wobei **Dibenzylarsinsäure** als Natriumsalz in Lösung geht, während das gleichfalls gebildete **Tribenzylarsinoxyd** in der erkalteten alkalischen Flüssigkeit kaum löslich ist; man filtriert und fällt schließlich aus dem Filtrat die **Dibenzylarsinsäure** durch Neutralisieren mit Salzsäure [**Michaelis**, **Paetow**, A. 233, 61 u. ff.]. — Man kann auch durch Erhitzen von Tribenzylarsin mit überschüssigem Benzylchlorid Dibenzylarsintrichlorid gewinnen; dieses wird durch Zusatz von **gewöhnlichem** Aether zum Reaktionsprodukt in das Oxychlorid verwandelt, das sich ausscheidet und durch Behandeln mit Wasser in **Dibenzylarsinsäure** übergeführt wird [loc. cit. S. 89].

Die **Dibenzylarsinsäure** kristallisiert aus Alkohol in weißen, stark lichtbrechenden, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 210° schmelzen; bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5CH_2)_2AsO.OH = As_2 + 2H_2O + 2C_6H_5CHO + (C_6H_5CH_2.)_2.$$

In heißem Alkohol ist die Säure leicht löslich, schwerer in kochendem Wasser, wenig in Aether, Benzol, Aceton. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird sie vollständig zersetzt, wobei Arsentrichlorid, Benzylchlorid und Toluol entstehen:

$$(C_6H_5CH_2)_2AsO.OH + 4HCl = C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5CH_3 + AsCl_3 + 2H_2O.$$

Gegen Oxydationsmittel, wie konzentrierte Salpetersäure, Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ist die Dibenzylarsinsäure recht beständig, aber doch bei weitem nicht so fest wie ihre Muttersubstanz, die Kakodylsäure; denn bei langer Einwirkung wird sie zu Arsensäure und Benzoesäure oxydiert [M., Paetow, A. 233, 63—65].

Verbindungen der Dibenzylarsinsäure mit Mineralsäuren.

Dibenzylarsinsäure vereinigt sich, ähnlich wie die Kakodylsäure, mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu salzartigen Verbindungen. Diese leiten sich möglicherweise von dem Ortho-Hydrat $(C_6H_5CH_2)As(OH)_3$ ab, indem ein Hydroxyl durch ein Halogenatom oder einen einwertigen Säurerest ersetzt ist [loc. cit., S. 88—90]:

$(C_6H_5CH_2)_2AsO.OH, HCl = (C_6H_5CH_2)_2As(OH)_2Cl$,

feine weiße Nadeln vom Sm. 128°, scheidet sich aus einer heiß bereiteten Lösung der Dibenzylarsinsäure in mäßig verdünnter Salzsäure beim Erkalten aus; wenig beständig.

$(C_6H_5CH_2)_2AsO.OH, HBr = (C_6H_5CH_2)_2As(OH)_2Br$.

Darstellung analog der Verbindung mit Salzsäure; lange prismatische Kristalle, sehr unbeständlich und nicht ganz analysenrein zu erhalten.

$(C_6H_5CH_2)_2AsO.OH, HNO_3 = (C_6H_5CH_2)_2As(OH)_2NO_3$,

feine, lange, seideglänzende Nadeln vom Sm. 128—129°, scheidet sich beim Erkalten einer heiß bereiteten Lösung von Dibenzylarsinsäure in Salpetersäure [D. 1,2—1,3] aus und ist etwas beständiger als die Verbindungen mit den Halogenwasserstoffsäuren. Wasser bewirkt hydrolytische Spaltung in Salpetersäure und Dibenzylarsinsäure.

Salze der Dibenzylarsinsäure [loc. cit., S. 87—88].

Die Alkalisalze werden durch Neutralisieren der Säure mit Alkalien erhalten und sind äußerst zerfließlich.

Bariumsalz, $[(C_6H_5CH_2)AsO.O]_2Ba + 8H_2O$.

Man löst die Säure in Barytwasser, führt den Ueberschuß des Bariumhydroxyds in Karbonat über und verdunstet. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, der beim Verdunsten das dibenzylarsinsaure Barium in großen, weißen, tafelförmigen Aggregaten hinterläßt. Das Salz entsteht auch durch Zusatz von Chlorbarium zu einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung der Säure als kristallinische Ausscheidung.

Calciumsalz, $[(C_6H_5CH_2)_2AsO.O]_2Ca + 6H_2O$.

Darstellung analog dem Bariumsalz; kristallisiert aus Alkohol in blätterigen, stark verwachsenen Kristallen.

Silbersalz, $(C_6H_5CH_2)_2AsO.OAg$, amorpher weißer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, entsteht durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Dibenzylarsinsäure oder dibenzylarsinsaurem Alkali.

b) Sekundäre Arsinsäuren mit *substituierten* Kohlenwasserstoffresten.

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, kann man einmal von den fertigen, sekundären Arsinsäuren mit Kohlenwasserstoffresten ausgehen und sie den allgemeinen synthetischen Methoden unterwerfen; derart sind namentlich **nitrierte** und **carboxylierte** Verbindungen von den älteren Autoren erhalten worden. Oder man bedient sich der **direkten Synthese**, mit deren Hilfe man insbesondere die **Diamino-diarylarsin-**

säuren (s. d.) gewinnt. Diese lassen sich diazotieren und gestatten dadurch die Ausführung weiterer Synthesen. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich, wie bei den primären Arsinsäuren, nur ist das Gebiet viel weniger bearbeitet, weil die sekundären Arsinverbindungen im Gegensatz zu den primären bisher noch keine praktische Verwendung gefunden haben.

α) Sekundäre Arsinsäuren mit *Nitro*-gruppen.

Dinitro-diphenylarsinsäure, $(NO_2.C_6H_4)_2AsO.OH$.

Eine Lösung von Diphenylarsinsäure (zweckmäßig nicht mehr als 5 g) in einem Gemisch von 3 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wird auf ein kaltes Wasserbad gebracht und letzteres langsam zum Sieden erhitzt. Ist dieser Punkt erreicht, so ist auch die Nitrierung beendigt. Man läßt erkalten und gießt in die zehnfache Menge Wasser ein, wobei sich der größte Teil der Dinitrosäure sofort als gelbes Pulver abscheidet. Um den Rest zu gewinnen, macht man die Mutterlauge mit Natronlauge schwach alkalisch, engt stark ein und fällt, nach dem Abfiltrieren von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen, durch Salzsäure. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkristallisiert; man erhält bei langsamer Abkühlung ein zusammenhängendes Aggregat kurzer dicker Prismen von gelblicher Farbe, die dem monoklinen System angehören. Die Substanz schmilzt bei 226°, bei höherer Temperatur verpufft sie ohne Feuererscheinung [Michaelis, A. 321, 151; vgl. auch Franz. P. 440193, Rep. Chem. 1912, 516].

Dinitrodiphenylarsinsäure ist nur spurenweise löslich in Wasser sowie Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether; in heißem Eisessig löst sie sich leicht, in kaltem schwer. Von ihren Salzen sind die Alkali- und Erdalkalisalze leicht löslich. Das Bariumsalz, $[(NO_2.C_6H_4)_2AsO.O]_2Ba$, kristallisiert in schwach gelblichen Schüppchen. —

Das Silbersalz, $(NO_2.C_6H_4)_2AsO.OAg$, wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als weißer Niederschlag gefällt. Das Kupfersalz hat die Zusammensetzung: $(NO_2.C_6H_4)_2AsO.O.Cu(OH)$ [loc. cit. S. 153].

4,4'-Dinitro-diphenylarsinsäure, $(NO_2.C_6H_4)_2AsO.OH$.

Entsteht durch Einwirkung von 4-Nitrophenylarsinoxyd auf diazotiertes p-Nitranilin bei Gegenwart von Alkali:

$$NO_2.C_6H_4N:N.OH + NO_2.C_6H_4AsO = (NO_2.C_6H_4)_2AsO.OH + N_2.$$

Diese Bildungsweise einer sekundären Arsinsäure entspricht der Darstellung primärer Arsinsäuren aus Diazoverbindungen und arseniger Säure [D.R.P. 250264, C. 1912, II, 889]. Die Substanz ist von gelblicher Farbe, wenig löslich in Wasser und Alkohol; die wäßrige Lösung ihrer Alkalisalze ist gelb gefärbt.

β) Sekundäre Arsinsäuren mit *Amino*-gruppen.

Eine glatte Reduktion nitrierter sekundärer Arsinsäuren zu den entsprechenden Aminosäuren ist bisher noch nicht bewerkstelligt worden. Dagegen ist man auf dem Wege der direkten Synthese zu diesen Körpern gelangt. Wie nämlich in dem Abschnitt über die primären Arsinverbindungen näher ausgeführt, entstehen beim Erhitzen primärer Amine mit Arsensäure auf 170—200° primäre Amino-arylarsinsäuren:

$$NH_2.C_6H_5 + AsO(OH)_3 = NH_2.C_6H_4AsO(OH)_2 + H_2O.$$

Die „Arsenierung“ bleibt jedoch nicht auf diesem Punkte stehen; ein Teil der entstandenen primären Arsinsäure reagiert mit einem neuen Molekül des Amins unter Bildung einer sekundären Verbindung:

$$NH_2 . C_6H_4AsO(OH)_2 + C_6H_5NH_2 = (NH_2 . C_6H_4)_2AsO . OH + H_2O.$$

Dementsprechend sind die sekundären Amino-diarylarsinsäuren als Nebenprodukte bei der Darstellung der primären Verbindungen aus Arsensäure und dem entsprechenden Amin erhalten worden. Ueber den Prozeß der Arsenierung ist a. a. O.[1]) schon das Nötige gesagt worden. Zur Trennung der sekundären Verbindung von der primären löst man im allgemeinen die rohe Arsinsäure in der erforderlichen Menge Natronlauge und fällt mit Alkohol. Das Natriumsalz des sekundären Produktes bleibt dabei in der Mutterlauge. Man konzentriert diese stark und fällt nochmals mit Alkohol, wodurch der Rest der primären Verbindung abgeschieden wird. Die Endlauge enthält die sekundäre Arsinsäure. Zu ihrer Gewinnung verjagt man den Alkohol und neutralisiert mit Mineralsäure; das ausgeschiedene Rohprodukt wird durch Umfällen, Umkristallisieren oder mit Hilfe eines kristallisierbaren Salzes gereinigt [Benda].

4-Aminophenyl-arsinessigsäure,

$$H_2N . C_6H_4{-}As\begin{cases}CH_2 . COOH\\ =O\\ OH\end{cases}.$$

Diese Substanz wurde durch Einwirkung von Chloressigsäure auf 4-Aminophenylarsinoxyd bei Gegenwart von Alkali erhalten:

$$\begin{aligned}&NH_2 . C_6H_4AsO + ClCH_2 . COONa + 2NaOH\\ &= \frac{NH_2 . C_6H_4{-}AsO(ONa)}{NaOOC . H_2C\diagup} + NaCl + H_2O.\end{aligned}$$

Der Vorgang entspricht der Bildung der Methylarsinsäure aus Natriumarsenit und Jodmethyl und der Kakodylsäure aus Methylarsinoxyd und Jodmethyl und stellt sich als eine Erweiterung der Meyerschen Reaktion (s. d.) dar. Das Produkt wird zunächst als Calciumsalz isoliert und dieses dann durch Kochen mit Wasser und der berechneten Menge Oxalsäure zerlegt. Die freie Säure kristallisiert aus verdünntem Alkohol bei langsamer Ausscheidung in kleinen Täfelchen, die scharf bei 162° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkalien, wäßrigen Mineralsäuren, Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol, Eisessig, nicht löslich in Aceton, Aether, Benzol. Die Substanz zeigt die Reaktionen der primären Aminogruppe. Durch Bromwasser in schwach salzsaurer Lösung wird sie in Tribromanilin und eine primäre Arsinsäure,

---

[1]) S. 74, 75.

wahrscheinlich $COOH.CH_2.AsO(OH)_2$ gespalten [Ehrlich, Bertheim, B. 43, 925].

4,4'-Diamino-diphenylarsinsäure, $(H_2N.C_6H_4)_2AsO(OH)$.

Entsteht neben 4-Aminophenylarsinsäure bei der Arsenierung des Anilins; die Isolierung ist die in der Einleitung angegebene. Die Substanz kristallisiert aus 50%iger Essigsäure in verfilzten Nadeln vom Sm. 232°; sie ist löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in überschüssigen Mineralsäuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien, heißem Methyl- und Aethylalkohol, warmem Eisessig, unlöslich in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform. Die mit Alkali neutralisierte wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag, der in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist. Bariumchlorid fällt nicht, auch mit Magnesiamischung entsteht in der Hitze kein Niederschlag (Unterschied von der 4-Aminophenylarsinsäure). In salzsaurer Lösung wird die Diamino-diphenylarsinsäure durch Natriumnitrit glatt diazotiert, und zwar an beiden Aminogruppen; die so erhaltene Tetrazoverbindung läßt sich zu Azofarbstoffen kuppeln, zum Phenol verkochen usw. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert Diamino-diphenylarsinsäure ausschließlich *para*-Jodanilin, woraus folgt, daß beide Aminogruppen in *para*-Stellung zum Arsensäurerest stehen [Benda, B. 41, 2367].

Auch Pyman und Reynolds [Soc. 93, 1184] haben die Säure aus dem rohen Arsenierungsprodukt des Anilins isoliert, aber in anderer Weise als Benda. Sie digerierten die „rohe Arsinsäure" mit soviel Natronlauge, daß eine schwach alkalische Lösung entstand und filtrierten vom Rückstand ab. Dieser enthielt die sekundäre Arsinsäure, die über das Bariumsalz gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt wird zu 248—249° (unter Zersetzung) angegeben.

Das Bariumsalz kristallisiert aus Wasser in Prismen und entspricht der Formel $[(NH_2.C_6H_4)_2AsO.O]_2Ba + 7^1/_2H_2O$. Das Natriumsalz, $(NH_2.C_6H_4)_2AsO.ONa$, bildet monokline Tafeln mit 5—6 Molekülen Wasser und schmilzt bei 89° in seinem Kristallwasser; biologische Wirkung des Natriumsalzes: U. 10, 1, 1162.

4,4'-Diacetamino-diphenylarsinsäure $(CH_3.CO.NH.C_6H_4)_2AsO(OH)$.

Man behandelt die wäßrige Lösung des diamino-diphenylarsinsauren Natriums mit Essigsäureanhydrid; es entsteht zunächst ein Niederschlag, der alsbald unter Temperatursteigerung wieder in Lösung geht. Sobald keine diazotierbare Substanz mehr nachzuweisen ist, fällt man das Reaktionsprodukt durch Salzsäure und kristallisiert es aus 80%iger Essigsäure um. Man erhält ein weißes Kristallpulver vom Sm. 260—262°, oder bei langsamer Kristallisation aus verdünnter Lösung derbe, bernsteinfarbige Prismen vom Sm. 268° [Benda, B. 41, 2370]. Pyman und Reynolds [Soc. 93, 1185] haben die Substanz durch direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf feste Diamino-diphenylarsinsäure dargestellt; beim Umkristallisieren aus Wasser erhielten sie rosettenförmig gruppierte Nadeln, die 2 Moleküle Kristallwasser enthalten und bei 275° schmolzen.

Diacetamino-diphenylarsinsäure ist ziemlich löslich in heißem, sehr schwer lö-

lich in kaltem Wasser; leicht löslich in Soda, Ammoniak, verdünnter Lauge, warmem Alkohol, Eisessig, kaum löslich in Aceton und Aether. Das **Natriumsalz** kristallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, die 9 Moleküle Kristallwasser enthalten und in Alkohol leicht löslich sind; es schmilzt bei ca. 80° in seinem Kristallwasser. Ueber die biologische Wirkung vgl. C. 10, I, 1162.

4,4'-Diamino-3,3'-dimethylphenyl-arsinsäure,

$$\begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \\ H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \end{matrix} > AsO \cdot OH.$$

Entsteht analog der 4,4'-Diaminodiphenylarsinsäure bei der Arsenierung des o-Toluidins und wird in entsprechender Weise isoliert. Die Säure kristallisiert aus 85%iger Essigsäure in kurzen, schief abgeschnittenen Prismen vom Sm. 248° [**Benda**, B. 41, 2371]. **Pyman** und **Reynolds** [Soc. 93, 1181] haben ihr Produkt aus kochendem Wasser umkristallisiert und mikroskopische Nadeln erhalten, die bei 247—249° unter Zersetzung schmolzen. Leicht löslich in überschüssigen Mineralsäuren und Alkalien, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, in der Wärme leicht löslich. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht p-Jod-o-toluidin, $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)J$, woraus die Konstitution folgt. Das **Natriumsalz** der Säure $(NH_2 \cdot C_7H_6)_2AsO \cdot ONa + 7\frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln, die bei 74—75° in ihrem Kristallwasser schmelzen; sie verlieren bei 100° 5 Mole Wasser, den Rest bei 180°. Biologische Wirkung: C. 10, I, 1162.

4,4'-Diacetamino-3,3'-dimethylphenylarsinsäure,

$$[C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)]_2AsO \cdot OH.$$

Man behandelt Diamino-dimethylphenylarsinsäure entweder direkt [**Pyman**, **Reynolds**, Soc. 93, 1188] oder bei Gegenwart von Wasser und einem Molekül Natronlauge mit Essigsäureanhydrid [**Benda**, B. 41, 2371]. Das Produkt kristallisiert aus 25%iger Essigsäure in abgeschrägten, diamantglänzenden Prismen, die bei 237° erweichen, aber erst bei 253° sich unter Aufschäumen zersetzen [**Benda**]. **Pyman** und **Reynolds** kristallisierten aus Wasser um; ihr Präparat enthielt ½ Mole Wasser und schmolz bei 242—244°. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des niederen Homologen. Das **Natriumsalz**, $(C_2H_3O \cdot NH \cdot C_7H_6)_2AsO \cdot ONa + 6H_2O$, kristallisiert in Nadeln, die bei 106—107° in ihrem Kristallwasser schmelzen und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Vgl. auch C. 10, I, 1162.

Eine **Tetrabrom-diaminodiphenylarsinsäure,**

$$(NH_2 \cdot C_6H_2Br_2)_2AsO \cdot OH,$$

und eine **Hexabrom-diaminodiphenylarsinsäure**, $(NH_2 \cdot C_6HBr_3)_2AsO \cdot OH$, beide mit noch unbekannter Stellung der Substituenten, hat **Michaelis** erhalten [A. 321, 158]. Behandelt man nämlich die Dinitro-diphenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so werden die Nitrogruppen reduziert, während gleichzeitig **Schwefelung** am Arsen eintritt. Das Produkt läßt sich isolieren und mit Bromwasser oxydieren; je nachdem die Temperatur dabei niedriger oder höher ist, entsteht die **Tetrabromverbindung** (Schmelzpunkt unscharf 187°) oder die beständigere **Hexabromverbindung**. Letztere bildet, durch Umfällen gereinigt, ein weißes Pulver vom Sm. 237°.

γ) Sekundäre Arsinsäuren mit *Hydroxyl*-gruppen.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Amino-diarylarsinsäuren in mineralsaurer Lösung glatt diazotieren; beim Verkochen dieser Diazo-

lösungen wird in normaler Reaktion die Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt unter Bildung von Oxy-diarylarsinsäuren.

4,4'-Dioxy-diphenylarsinsäure, $(HO.C_6H_4)_2AsO.OH$.

Man diazotiert 4,4'-Diamino-diphenylarsinsäure und verkocht durch Einleiten von Wasserdampf. Zur Isolierung des Reaktionsprodukts sättigt man mit festem Kochsalz und stumpft den Mineralsäureüberschuß durch Natriumacetat ab. Die ausgeschiedene Dioxysäure wird aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Sie bildet dann dünne Platten mit riesiger Oberfläche vom Sm. 289°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkalien, heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem, etwas besser in kochendem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin [Benda, B. 41, 2371].

4,4'-Dioxy-3,3'-dimethylphenyl-arsinsäure,

$$\begin{matrix} HO.C_6H_3(CH_3) \\ HO.C_6H_3(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!AsO.OH.$$

Darstellung analog der vorbeschriebenen Verbindung durch Diazotieren von 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylphenylarsinsäure und nachfolgendes Verkochen. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich das Produkt infolge seiner geringeren Löslichkeit ohne weiteres ab, so daß sich Zusatz von Kochsalz und Natriumacetat erübrigt. Nach dem Umkristallisieren aus 75%iger Essigsäure schmilzt die Säure bei 247°; sie ist leicht löslich in Alkalien und warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin [Benda, B. 41, 2372].

δ) Sekundäre Arsinsäuren mit *Carboxyl*-gruppen.

4,4'-Dicarboxy-diphenylarsinsäure, *para*-**Dibenzarsinsäure**, $(HO_2C.C_6H_4)_2AsO.OH$.

4,4'-Dimethylphenylarsinsäure wird in nicht zu konzentrierter, wäßrig alkalischer Lösung bei ca. 50—60° mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, filtriert man und fällt das Reaktionsprodukt durch Zusatz von verdünnter Salzsäure. Die so erhaltene **Dibenzarsinsäure** ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol; in konzentrierter heißer Salzsäure löst sie sich in geringer Menge und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten zuweilen in etwas größeren Kristallen ab, während sie aus der heißen verdünnten Lösung ihrer Salze durch Fällen mit Salzsäure in Form eines kristallinischen, aus feinen glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlags erhalten wird. Die Substanz schmilzt nicht; beim Erhitzen auf hohe Temperatur (auf dem Platinblech) erweicht sie erst im Momente der Zersetzung, um dann unter Entwicklung von stark nach Arsen riechenden Dämpfen zu verglimmen.

Die **Salze der Dibenzarsinsäure** kristallisieren schlecht und sind noch nicht in einheitlicher Form erhalten worden. Beim Versuche, sie darzustellen, resul-

tiert meist ein in seiner Zusammensetzung variierendes Gemisch aus neutralem (Formel I) und saurem Salz (Formel II):

$$\text{I}\quad As{<}{(C_6H_4COOMe)_2 \atop O.OMe} \qquad\qquad \text{II}\quad As{<}{(C_6H_4COOMe)_2 \atop O.OH}$$

Beschrieben sind ein Calcium- und Bariumsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calcium(Barium-)karbonat, Filtrieren und Fällen mit Alkohol, sowie ein Silbersalz [La Coste, A. 208, 21].

para-Dibenzarsinsäure-methylester, $HO.OAs(C_6H_4CO.OCH_3)_2$. Man erwärmt dibenzarsinsaures Silber mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur. Hierauf wird der Ueberschuß des Halogenalkyls abdestilliert und der feste, durch etwas freies Jod bräunlich gefärbte Rückstand mit Alkohol umgelöst. Der Ester scheidet sich in undeutlich kristallinischen, gewöhnlich schwach gelb gefärbten Krusten ab, die erst oberhalb 280° schmelzen [La Coste, A. 208, 28].

c) Sekundäre Arsinsäuren mit komplizierterem Ringsystem.

Dicampferarsinsäure, $(C_{10}H_{15}.O)_2AsO.OH$. Man läßt Arsentrichlorid auf Natriumcampfer bei Gegenwart von Toluol zunächst unter Kühlung einwirken. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, erwärmt man eine Stunde auf dem Dampfbade, gießt dann in Wasser und zieht das Produkt mit heißer Natronlauge aus. Aus dem erkalteten alkalischen Extrakt fällt Salzsäure die Dicampferarsinsäure aus, die durch Kristallisation aus Benzol und Alkohol gereinigt wird. Sie bildet dann durchsichtige, farblose Prismen, Sm. 266° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Benzol, leichter noch in Chloroform sowie Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = +186{,}6°$. Die Substanz ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser und Alkohol äußerst löslich sind. Durch doppelte Umsetzung können daraus andere Salze erhalten werden, z. B. mit Silbernitrat das Silbersalz $(C_{10}H_{15}O)_2AsO.OAg$, weißer, allmählich, namentlich beim Erwärmen, kristallinisch werdender Niederschlag; oder mit Cadmiumchlorid das Cadmiumsalz,

$$[(C_{10}H_{15}O)_2AsO.O]_2Cd,$$

kristallinische, in Wasser schwer lösliche Fällung.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird die Dicampferarsinsäure nicht verändert; schmilzt man sie aber mit Alkali, so zerfällt sie in Campfer und Arsensäure. — Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dicampferarsinsaures Kalium entsteht ein Oxychlorid $(C_{10}H_{15}O)_2AsO.Cl$; farblose Kristalle aus Chloroform vom Sm. 158°. $[\alpha]_D^{20} = +106°$ in Chloroform. Diese Substanz ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzt sich schnell an der Luft [Morgan, Micklethwait, Soc. 93, 2146].

7. Sekundäre Arsindisulfide, -trisulfide und Thioarsinsäuren.

Tetraphenylarsin-disulfid, $[(C_6H_5)_2As]_2S_2$.

Man leitet in eine stark ammoniakalische Lösung von Diphenylarsinsäure etwa zwei Stunden lang Schwefelwasserstoff ein und übersättigt die Lösung mit Salzsäure. Das **Disulfid** scheidet sich dann mit Schwefel gemischt als harzige Masse aus, die jedoch bald kristallinisch wird; durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol erhält man es in weißen Blättchen. Die Entstehung des Körpers aus der Diphenylarsinsäure dürfte so zu erklären sein, daß sich zunächst **Diphenyldithioarsinsäure** (als Ammoniumsalz) bildet, die dann, beim Ansäuern, nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2AsS.SH = [(C_6H_5)_2As]_2S_2 + H_2S + S$$

zerfällt. — Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte, klare Lösung von Diphenylarsinsäure in Eisessig resultiert Tetraphenylarsindisulfid. Es sintert bei 60° zu einer dickflüssigen, trüben Masse zusammen, die erst bei 110° dünnflüssig und wasserhell wird. In gelbem Schwefelammonium ist das Disulfid leicht löslich, wahrscheinlich unter Bildung eines Sulfarseniats [Michaelis, A. 321, 154].

Tetranitro-tetraphenyl-arsintrisulfid, $[(NO_2.C_6H_4)_2As]_2S_3$.

Tetranitro-tetraphenyldiarsin wird in Benzol suspendiert und mit überschüssigem Schwefel gekocht, wobei drei Atome Schwefel addiert werden. Man verdunstet das Lösungsmittel und reinigt das zurückbleibende, gelbe Sulfid durch Umkristallisieren. Es schmilzt bei 69° [M., A. 321, 158].

Dibenzylthioarsinsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2AsO(SH)$.

Man leitet in eine alkalische Lösung der Dibenzylarsinsäure längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und neutralisiert dann mit verdünnter Salzsäure. Die Substanz scheidet sich als weißes, flockiges Pulver aus, das in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich ist und aus Alkohol in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Sm. 197—198° kristallisiert [M., Paetow, A. 233, 90].

8. Sekundäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetraaryl-diarsine.

Behandelt man die sekundären Arsinoxyde oder auch die entsprechenden Arsinsäuren mit einem energisch wirkenden **Reduktionsmittel**, so treten unter Eliminierung des gesamten Sauerstoffs 2 Moleküle mit ihren Arsenatomen zusammen:

$$[R_2As]_2O—O \rightarrow R_2As—AsR_2;$$
$$2R_2AsO.OH—O_2—H_2O \rightarrow R_2As—AsR_2.$$

Die so gebildeten **Tetraaryldiarsine** sind dem **Kakodyl**,

$$(CH_3)_2As—As(CH_3)_2,$$

analog konstituiert.

Tetraphenyl-diarsin, Phenylkakodyl,

$(C_6H_5)_2As—As(C_6H_5)_2$.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Diphenylarsinoxyd in Alkohol löst, phosphorige Säure im Ueberschuß hinzufügt und am Rückflußkühler kocht. Nach einiger Zeit scheidet sich das Phenylkakodyl als farbloses Oel aus, das allmählich kristallinisch erstarrt. Man wäscht es mit Aether und trocknet im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade [Michaelis, Schulte, B. 15, 1954]. Etwas schwieriger verläuft die Darstellung aus der Diphenylarsinsäure; man muß hier mit einem großen Ueberschuß von phosphoriger Säure zehn Stunden im Bombenrohr auf Wasserbadtemperatur erhitzen [M., A. 321, 148]. — Phenylkakodyl bildet eine weiße, kristallinische Masse oder lange, weiße Nadeln. Es entzündet sich leicht an der Luft, ist in Alkohol etwas, in Aether weniger leicht löslich und schmilzt bei 135°; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich, indem elementares Arsen und Triphenylarsin entstehen:

$$3(C_6H_5)_4As_2 \rightarrow 4(C_6H_5)_3As + As_2.$$

Mit Chlor bildet Phenylkakodyl Diphenylarsintrichlorid; an der Luft oxydiert es sich schnell, entweder zum Anhydrid der Diphenylarsinsäure,

$$(C_6H_5)_4As_2 + O_3 \rightarrow (C_6H_5)_4As_2O_3,$$

oder bei beschränktem Luftzutritt (z. B. in stark kohlensäurehaltiger Luft) zum Diphenylarsinoxyd.

Tetranitro-tetraphenyl-diarsin, $(NO_2.C_6H_4)_2As—As(C_6H_4.NO_2)_2$.

Zu einer Lösung der Dinitro-diphenylarsinsäure in Eisessig fügt man einen nicht zu großen Ueberschuß von phosphoriger Säure, ebenfalls in Eisessig gelöst, und kocht, bis sich das Diarsin in flimmernden Blättchen ausscheidet. Alsdann filtriert man und erhitzt das Filtrat weiter, bis eine neue Abscheidung erfolgt, die wie die erste behandelt wird usf. Durch diese Arbeitsweise verhindert man eine weitere reduzierende Einwirkung der phosphorigen Säure auf die Nitrogruppen des gebildeten Diarsins. Die verschiedenen Anschüsse desselben werden mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Umkristallisieren läßt sich die Substanz nicht, da sie in Lösungsmitteln nicht löslich ist. Sie schmilzt bei 200° zu einer hellgelben Flüssigkeit und verpufft bei höherer Temperatur; mit Chlor, Brom sowie mit Schwefel reagiert sie leicht, wobei Dinitro-diphenylarsin-halogenide bzw. -trisulfid entstehen [M., A. 321, 149].

Tetramino-tetraphenyl-diarsin, $(NH_2.C_6H_4)_2As—As(C_6H_4.NH_2)_2$.

Diese Substanz entsteht durch energischere Einwirkung von phosphoriger Säure auf Dinitro-diphenylarsinsäure. Man kocht in Eisessiglösung so lange, bis der zuerst gebildete, flimmernde Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, und gießt nach dem Erkalten in Wasser. Dabei scheidet sich die Acetylverbindung des Tetramino-tetraphenyldiarsins in voluminösen, gelblichen Flocken aus, während der größere Teil der Base, nicht acetyliert, als Salz in Lösung bleibt und aus dieser durch Natronlauge gefällt wird. Man erhält weiße Flocken, die sich aber rasch grau färben und wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht umkristallisiert werden können [M., A. 321, 150]. Tetramino-tetraphenyldiarsin soll auch durch Reduktion der Dinitrodiphenylarsin-

säure mit Zinn und verdünnter Salzsäure bei 60° erhalten werden [Franz. P. 440 198, Rep. Chem. 1912, 518].

Tetraacetamino-tetraphenyl-diarsin,

$$(C_2H_3O.NH.C_6H_4)_2As{-}As(C_6H_4NH.C_2H_3O)_2.$$

Entsteht als Nebenprodukt bei der vorbeschriebenen Darstellung des Tetraminotetraphenyldiarsins und ist etwas beständiger als dieses. — Die Acetylverbindung scheidet sich aus ihrer Lösung in Eisessig oder Alkohol auf Zusatz von Wasser als weißes Pulver ab, das bei 162° unscharf schmilzt [M., A. 321, 150].

III. Die tertiären Arsinverbindungen.

1. Tertiäre Arsine.

a) Tertiäre Arsine mit Kohlenwasserstoffresten, und zwar

α) Mit *fetten und aromatischen* Radikalen.

Man erhält diese Verbindungen, indem man Zinkalkyl auf primäre oder sekundäre Chlorarsine einwirken läßt:

$$ArAsCl_2 + Zn(R)_2 \rightarrow Ar(R)_2As + ZnCl_2.$$
$$2(ArAr')AsCl + Zn(R)_2 \rightarrow 2(ArAr')RAs + ZnCl_2$$
$$\text{bzw. } 2\,ArRAsCl + Zn(R')_2 \rightarrow ArRR'As + ZnCl_2$$
[Ar = Aryl; R = aliphatisches Radikal].

Die Reaktion vollzieht sich in Benzol oder Aether. Zur Isolierung des Produkts destilliert man das Verdünnungsmittel ab und behandelt den Rückstand mit Alkalilauge; das abgeschiedene Arsin wird abgehoben, mit Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert. Statt der Zinkalkyle sind in neuerer Zeit auch Magnesiumhalogenalkyle in Anwendung gebracht worden.

Die bisher bekannten fettaromatischen tertiären Arsine sind sämtlich farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von mehr oder minder starkem Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, mit Alkohol, Aether, Benzol dagegen mischbar. Sie besitzen kaum basische Eigenschaften. In ihrem Verhalten stimmen sie mit den rein aliphatischen sowie den rein aromatischen tertiären Arsinen darin überein, daß sie 1. sich leicht mit Halogenen zu Dihalogeniden vereinigen:

$$R'R''R'''As + Hlg_2 = R'R''R'''AsHlg_2;$$

2. durch Anlagerung von Halogenalkyl Arsoniumverbindungen liefern:

$$R'R''R'''As + R^{IV}J = R'R''R'''R^{IV}AsJ.$$

Fettaromatische, tertiäre Arsine.

Tabelle 14.

Name und Formel	Sd.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyl-dimethylarsin $(C_6H_5)(CH_3)_2As$	200°	Aus Phenyldichlorarsin, $C_6H_5AsCl_2$, und Zinkmethyl oder Methylmagnesiumjodid	Michaelis, Link, A. 207, 203 Winmill, Soc. 101, 719
Phenyl-diäthylarsin $C_6H_5(C_2H_5)_2As$	240°	Aus Phenyldichlorarsin und Zinkäthyl in Benzol oder Äther; aus Arsenobenzol und Quecksilberdiäthyl	La Coste, Michaelis, A. 201, 212 Michaelis, Schulte, B. 15, 1952
Phenyl-methyl-allyl-arsin $(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)As$	192° unter geringer Zers.	Aus Phenylmethylbromarsin und Allyljodid in Äther bei Einwirkung von Magnesiumstaub	Winmill, Soc. 101, 724
Phenyl-äthyl-n-propyl-arsin $(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_7)As$	245°	Aus Phenyläthylbromarsin und Zinkpropyl in Äther	Ebenda, S. 721
Diphenyl-methyl-arsin $(C_6H_5)_2(CH_3)As$	306°	Aus Diphenylchlorarsin und Zinkmethyl in Benzol	Michaelis, Link, A. 207, 199
Diphenyl-äthyl-arsin $(C_6H_5)_2(C_2H_5)As$	320° in CO_2	Aus Diphenylchlorarsin und Zinkäthyl in Benzol	La Coste, Michaelis, A. 201, 225 M., Link, A. 207, 196
p-Tolyl-dimethyl-arsin $(C_7H_7)(CH_3)_2As$	220°	Aus p-Tolyldichlorarsin und Zinkmethyl in Äther	Michaelis, A. 320, 304
p-Tolyl-diäthyl-arsin $(C_7H_7)(C_2H_5)_2As$	250°	Aus p-Tolylchlorarsin und Zinkäthyl	Ebenda, S. 305
p-Tolyl-phenyl-äthyl-arsin $(C_7H_7)(C_6H_5)(C_2H_5)As$	210—225° bei 50 mm	Aus Phenyl-p-Tolylchlorarsin und Zinkäthyl	Michaelis, A. 321, 158

β) Tertiäre Arsine mit *nur aromatischen* Radikalen.

Für die tertiären, rein aromatischen Arsine hat Michaelis eine allgemeine direkte Synthese aufgefunden, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Fittigschen Synthese hat. Man läßt nämlich Natrium auf ein Gemisch von Arsentrichlorid und Halogenaryl [gewöhnlich die Bromverbindung] einwirken, wobei als Verdünnungsmittel meist Äther benutzt wird. Der Vorgang läßt sich durch die Gleichung wiedergeben:

$$3\,C_6H_5Br + AsCl_3 + 6\,Na = (C_6H_5)_3As + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Statt Arsentrichlorid kann man auch primäre Aryldichlorarsine verwenden und so zu gemischten tertiären Arsinen gelangen:

$$2\,R.Br + R'AsCl_2 + 4\,Na = (R)_2R'As + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

Je nach den Komponenten verläuft die Reaktion verschieden lebhaft; bisweilen muß man sie, wenigstens im Anfang, durch Kühlen mäßigen, in anderen Fällen durch Erhitzen unter Rückfluß, zum mindesten in den späteren Stadien, unterstützen. Stets ist zur Beendigung der Reaktion längere Zeit erforderlich. Man filtriert dann vom Ungelösten ab und verjagt aus dem Filtrat das Lösungsmittel. Der zunächst ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und Stehen, eventuell Reiben mit einem Glasstab, in vielen Fällen kristallinisch und liefert dann durch einfaches Umkristallisieren das reine, tertiäre Arsin; unter Umständen sind jedoch besondere Isolierungsmethoden nötig.

Sämtliche rein aromatischen tertiären Arsine sind feste, kristallisierte Körper, unlöslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln mehr oder minder löslich. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften und lösen sich daher auch nicht in konzentrierten, wäßrigen Säuren. Mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung vereinigen sich jedoch die tertiären Arsine zu hellgelben bis gelben, häufig kristallinischen Verbindungen der allgemeinen Formel

$$(R_3As)_2H_2PtCl_6.$$

Diese sind in Alkohol meist schwer löslich und fallen daher beim Vereinigen der Komponenten direkt aus. Mit Quecksilberchlorid bilden die tertiären Arsine Doppelverbindungen $R_3As, HgCl_2$, die weiß und kristallinisch sind; man stellt sie meist in alkoholischer Lösung dar und kann sie bisweilen zur Abscheidung und Isolierung eines Arsins benutzen. [Vgl. Michaelis, A. 321, 246.] Von den sonstigen Reaktionen der tertiären Arsine sind die folgenden als besonders wichtig hervorzuheben. Halogene werden leicht addiert, wobei Triarylarsindihalogenide entstehen:

$$R_3As + Hlg_2 = R_3AsHlg_2.$$

Manche tertiäre Arsine vereinigen sich auch direkt mit Schwefel unter Bildung eines Triarylarsinsulfids:

$$R_3As + S = R_3AsS.$$

Durch Einwirkung von Halogenalkyl können Arsoniumverbindungen gebildet werden:

$$R_3As + R'J = R_3R'AsJ.$$

Endlich lassen sich die tertiären Arsine durch Erhitzen mit Arsentrichlorid in primäre Chlorarsine (s. d.) überführen:

$$R_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,RAsCl_2.$$

Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3As$. Zur Darstellung dieses Körpers läßt man Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Arsentrichlorid und Chlor- oder Brombenzol einwirken [Michaelis, Reese, B. 15,

2876; Philips, B. 19, 1031; M., Loesner, B. 27, 264]. Handelt es sich um die Gewinnung der kristallisierten Verbindung, so ist Brombenzol vorzuziehen [M., A. 321, 160]. Weitere Bildungsweisen von Triphenylarsin sind die folgenden. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenylchlorarsins, wobei es in den hochsiedenden Rückständen hinterbleibt und beim Stehen auskristallisiert. Beim Erhitzen von Phenylarsinoxyd bildet sich Triphenylarsin:

$$3C_6H_5AsO \rightarrow (C_6H_5)_3As + As_2O_3$$

[La Coste, Michaelis, A. 201, 237—240]. Jodarsenobenzol zerfällt beim Erhitzen in Triphenylarsin, Arsenjodid und elementares Arsen:

$$3(C_6H_5)_2As_2J_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_3As + 2AsJ_3 + As_2$$

[M., Schulte, B. 15, 1954]. Phenylmagnesiumbromid liefert in Äther sowohl mit Arsentrichlorid [Pfeiffer, B. 37, 4621] als auch mit Arsentrioxyd [Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2768] Triphenylarsin.

Das Triphenylarsin bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende Tafeln oder Blättchen; die Kristalle gehören dem triklinen System an und sind isomorph mit Triphenylstibin, $(C_6H_5)_3Sb$. Das spez. Gew. beträgt 1,306. Der Schmelzpunkt wird von Michaelis in den älteren Arbeiten zu 58—59°, in der zusammenfassenden späteren Publikation [A. 321, 161] zu 60° angegeben [Pfeiffer: 57°; Sachs, Kantorowicz: 60,5°]. Oberhalb 360°, im Kohlensäurestrom, ist Triphenylarsin unzersetzt flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser sowie in Salzsäure, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich; Äther und Benzol nehmen es in großer Menge auf. Versetzt man eine Lösung der Substanz in verdünntem Alkohol mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sich die Verbindung $(C_6H_5)_3As, HgCl_2$ je nach den Konzentrationsverhältnissen in perlmutterglänzenden Blättchen oder als pulverig kristallinischer weißer Niederschlag ab. Mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure in heißer alkoholischer Lösung vereinigt sich Triphenylarsin zu dem Doppelsalz $[(C_6H_5)_3As]_2H_2PtCl_6$, hellgelbe Blättchen aus Chloroform, Sm. 235°, schwer löslich in heißem Alkohol. — Chlor und Brom werden leicht addiert, wobei Triphenylarsindichlorid (-dibromid) entsteht:

$$(C_6H_5)_3As + Cl_2 \rightarrow (C_6H_5)_3AsCl_2;$$

mit Jod erhält man ein Perjodid, $(C_6H_5)_3AsJ_4$. Mit Schwefel reagiert Triphenylarsin beim Kochen in Schwefelkohlenstofflösung oder beim Zusammenschmelzen unter Bildung von Triphenylarsinsulfid:

$$(C_6H_5)_3As + S = (C_6H_5)_3AsS.$$

Läßt man Jodmethyl in der Wärme auf Triphenylarsin einwirken, so findet Vereinigung statt und es entsteht Triphenylmethylarsoniumjodid:

$$(C_6H_5)_3As + CH_3J \rightarrow (C_6H_5)_3(CH_3)AsJ.$$

Analog erhält man mit Chloressigsäure das salzsaure Triphenylarsinbetain:

$$(C_6H_5)_3As{<}^{CH_2.COOH}_{Cl}$$

[vgl. hierzu besonders: A. 201, 240 ff.; A. 321, 161 ff.].

Erhitzt man Triphenylarsin mit Phosphor im Rohr auf 300°, so wird das Arsen verdrängt und es entsteht glatt Triphenylphosphin und elementares Arsen. Anderseits liefert Triphenylstibin beim Erhitzen mit überschüssigem Arsen auf 350° Triphenylarsin neben Antimon [Krafft, Neumann, B. 34, 569].

Homologe, aromatische, tertiäre Arsine.

Tabelle 15.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweisen	Literaturangaben
Diphenyl-p-tolyl-arsin $(C_6H_5)_2(C_7H_7)As$ Verb. mit $HgCl_2$ " " H_2PtCl_6	50° 147° 283°	Aus p-Tolyldichlorarsin, Brombenzol und Natrium in Aether	Michaelis, A. 321, 187
Phenyldi-p-tolyl-arsin $(C_6H_5)(C_7H_7)_2As$ Verb. mit $HgCl_2$ " " H_2PtCl_6	101° 256° 210°	Aus Phenyldichlorarsin, p-Bromtoluol und Natrium in Aether	Ebenda, S. 199
Tri-p-tolyl-arsin $(C_7H_7)_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	145° (146°) 246°	1. Durch Erhitzen von p-Tolylarsinoxyd, 2. aus Arsentrichlorid, p-Bromtoluol und Natrium in Aether, 3. aus p-Tolylmagnesiumbromid und As_2O_3.	La Coste, Michaelis, A. 201, 269 La Coste, A. 208, 26 Michaelis, A. 321, 200 Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2769
Tri-m-tolyl-arsin $(C_7H_7)_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	96° 174°	Aus Arsentrichlorid, m-Bromtoluol u. Natrium in Aether	Michaelis, A. 321, 216
Tribenzyl-arsin $(C_6H_5.CH_2)_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	104° 180°	Aus Arsentrichlorid (1 Mol), Benzylchlorid (3 Mol) und Natrium (6 Mol) in Aether unter Zusatz von Essigester[1])	M., Paetow, A. 233, 63; 66. Mannheim, A. 341, 206
Phenyldi-(2,4-dimethyl-phenyl)-arsin $C_6H_5As[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ Verb. mit $HgCl_2$ " " H_2PtCl_6	99° 224° ca. 200° u. Zers.	Aus Brom-m-xylol, Phenyldichlorarsin und Natrium in Aether	Michaelis, A. 321, 229

[1]) Diese Synthese verläuft weniger glatt, weil außerdem auch die Verbindungen $(C_6H_5CH_2)AsCl_2$ und $(C_6H_5CH_2)_2AsCl$ entstehen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist in dem Abschnitt über Dibenzylarsinsäure eingehend beschrieben worden.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-(2,4-dimethyl-phenyl)-arsin $[C_6H_3(CH_3)_2]_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	166° 257°	Aus Arsentrichlorid, Brom-*m*-xylol und Natrium in Aether	Michaelis, A. 321, 220
Tri-(2,5-dimethyl-phenyl)-arsin $[C_6H_3(CH_3)_2]_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	157° 236°	Aus Arsentrichlorid, Brom-*p*-xylol und Natrium in Aether	Ebenda, S. 222
Phenyldi-(2,4,5-tri-methylphenyl)-arsin $C_6H_5As[C_6H_2(CH_3)_3]_2$ Verb. mit $HgCl_2$ „ „ H_2PtCl_6 „ „ $HAuCl_4$	129,5° 235° 237° 177°	Aus Phenyldichlorarsin, Monobrompseudocumol und Natrium in Aether	Ebenda, S. 229
Tri-(2,4,5-trimethyl-phenyl)-arsin $[C_6H_2(CH_3)_3]_3As$	282°	Aus Arsentrichlorid, Brom-pseudocumol und Natrium in Aether	Ebenda, S. 227
Tri-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-arsin $[C_6H_2(CH_3)_3]_3As$	170°	Aus Arsentrichlorid, Mono-brommesitylen und Natrium in Aether	Ebenda, S. 228
Tri-(4-äthylphenyl)-arsin $[C_6H_4(C_2H_5)]_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	78° 198°	Aus Arsentrichlorid, p-Bromäthylbenzol und Natrium in Aether	Ebenda, S. 230
Tri-(4-isopropylphenyl)-arsin $[C_6H_4 . CH(CH_3)_2]_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	139 bis 140° 243°	Aus Arsentrichlorid, p-Bromcumol u. Natrium in Aether	Ebenda, S. 235
Tri-(?-tert.butylphenyl)-arsin $[C_6H_4 . C(CH_3)_3]_3As$	235°	Aus Arsentrichlorid, ?-Brom-tertiär-butylbenzol [Sm. 13°, Sd. 230°] und Natrium in Benzol	Ebenda, S. 241
Tri-(1-naphtyl)-arsin $(C_{10}H_7)_3As$	292°	Aus α-Bromnaphtalin, Arsentrichlorid u. Natrium in Aether	Ebenda, S. 242
Tri-(β-naphtyl)-arsin $(C_{10}H_7)_3As$ Verb. mit $HgCl_2$	165° 247°	Aus β-Bromnaphtalin, Arsentrichlorid u. Natrium in Aether. Wird über die $HgCl_2$-Verbindung gereinigt	Ebenda, S. 246
Tri-(biphenyl)-arsin, Tri-(4-phenylbenzol)-arsin $(C_6H_5 . C_6H_4)_3As$	163°	Aus Monobrombiphenyl, Arsentrichlorid u. Natrium in Aether	Lettermann, Diss. Rostock 1911, S. 21

b) Tertiäre Arsine mit *substituierten* Kohlenwasserstoffresten.

α) Mit Nitro- und Aminogruppen.

Trinitro-triphenylarsin, $(NO_2.C_6H_4)_3As$. Durch Nitrieren von Triphenylarsin mit Salpeterschwefelsäure gelangt man zum **Trinitro-triphenylarsinoxyd** (s. d.), das durch Sauerstoffentziehung in Trinitro-triphenylarsin übergeht. Zu diesem Ende suspendiert man das Arsinoxyd in Alkohol und kocht mit überschüssiger phosphoriger Säure, bis alles in Lösung gegangen ist. Durch Eingießen in Wasser fällt Trinitro-triphenylarsin als gelbes, kristallinisches Pulver aus, das aus Alkohol umkristallisiert wird. Es schmilzt bei 250°; mit Brom in Chloroform verbindet es sich zu einem Dibromid [**Michaelis**, A. 321, 190].

Trichlor-trinitro-triphenylarsin, $(NO_2.C_6H_3Cl)_3As$. Durch Behandeln von Trinitro-triphenylarsin mit Chlor entsteht **Trichlor-trinitro-triphenylarsindichlorid**, aus diesem mit Kalilauge das entsprechende Oxyd. Kocht man das Oxyd in Alkoholsuspension mit phosphoriger Säure, so wird ihm Sauerstoff entzogen und man erhält eine Lösung, die beim Eingießen in Wasser **Trichlor-trinitro-triphenylarsin** als weißes Pulver abscheidet. Die Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 263° und ist in Alkohol, Chloroform und Eisessig ziemlich leicht löslich; mit Brom vereinigt sie sich zum Dibromid [M., A. 321, 212].

Trinitro-tri-p-tolylarsin $(NO_2.C_6H_3.CH_3)_3As$. Man reduziert das entsprechende **Arsinoxyd** (s. d.) durch Kochen mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung. Auf Wasserzusatz scheidet sich das Arsin als harzige Masse ab und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Es bildet dann weiße Nadeln vom Sm. 261°; in heißem Alkohol sowie in Chloroform ist es leicht löslich [M., A. 321, 212].

Dinitro-amino-triphenylarsin, $(NO_2.C_6H_4)_2(NH_2.C_6H_4)As$. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Eisessiglösung von **Trinitro-triphenylarsinoxyd** (s. d.) kristallisiert ein grauweißer Körper von dieser Zusammensetzung aus. Er schmilzt bei 205° und zeigt keine basischen Eigenschaften [M., A. 321, 186].

Triamino-triphenylarsin, $(NH_2.C_6H_4)_3As$. Trinitro-triphenylarsinoxyd wird in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure reduziert; die Reduktion ist beendigt, wenn eine Probe der Flüssigkeit sich klar mit Wasser mischt. Man gießt jetzt in stark überschüssige wäßrige Natronlauge ein, wodurch Triamino-triphenylarsin, noch etwas zinnhaltig, gefällt wird. Zur Reinigung löst man die Base in verdünnter Salzsäure, befreit die Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig vom Zinn und fällt abermals mit Natronlauge. Die Substanz scheidet sich als weißer, an der Luft sehr veränderlicher Niederschlag ab; durch Aufnehmen in Alkohol und Fällen der konzentrierten heißen Lösung mit Wasser erhält man eine farblose, kristallinische Masse, die bei etwa 175° schmilzt [**Philips**, B. 19, 1034]. **Michaelis** [A. 321, 188] hat die Base in etwas anderer Weise isoliert, indem er nach vollzogener Reduktion mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnte, durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn vollständig ausfällte und darauf mit Natronlauge das Triamino-triphenylarsin abschied; nach den Angaben dieses Forschers färbt sich die Verbindung rasch

grau und ist nicht analysenrein zu erhalten. Besser charakterisiert sind das Sulfat sowie die Acetyl- und Benzoylverbindung.

Salzsaures Triamino-triphenylarsin, $(NH_2.C_6H_4)_3As$, 3 HCl, durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Verdunsten der Lösung erhalten, bildet eine schwach rotgefärbte, kristallinische Masse, die in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich ist. Die wäßrige Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Chloroplatinats, $2(NH_2.C_6H_4)_3As$, $3H_2PtCl_6$.

Sulfat, $2(NH_2.C_6H_4)_3As$, $3H_2SO_4$. Man löst die Base in möglichst wenig Schwefelsäure, kocht mit Tierkohle und filtriert; beim Stehen scheidet sich das luftbeständige Sulfat kristallinisch aus. Es ist in Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich.

4,4′,4″-Triamino-triphenylarsin, $(H_2N.C_6H_4)_3As$.

Diese Substanz wurde durch kurzes Erhitzen von 4-Aminophenylarsinoxyd (s. d.) mit Wasser und 2 Mol Salzsäure (D. 1,12) erhalten. Der Vorgang läßt sich durch die Gleichung darstellen:

$$3\,NH_2.C_6H_4AsO = [NH_2.C_6H_4]_3As + As_2O_3,$$

dürfte aber in Wirklichkeit komplizierter verlaufen, da bei der Reaktion auch Anilin gebildet wird und die Ausbeute erheblich hinter der theoretischen zurückbleibt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes trägt man in überschüssige, eiskalte Natronlauge ein. Das in schneeweißen Flocken ausgeschiedene Arsin wird aus Alkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert und bildet dann glänzende, viereckige Plättchen, die bei 173—174° nach vorherigem Erweichen schmelzen. Sehr leicht löslich in Aceton, Pyridin, leicht in Essigester und Eisessig, ein wenig schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in Benzol, Chloroform, gar nicht in Ligroin. Mit Mineralsäuren entstehen wasserlösliche, kristallisierende Salze; aus der Lösung derselben fällt Natronlauge die freie Base, die in diesem Zustande durch Äther leicht extrahiert wird [Ehrlich, Bertheim, B. 43, 923].

Triamino-tri-p-tolylarsin, $(NH_2.C_6H_3.CH_3)_3As$. Trinitrotritolylarsinoxyd wird in Eisessig mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit Natronlauge gefällt. Zur völligen Reinigung wird aus Alkohol umkristallisiert; man erhält schöne, weiße, luftbeständige Prismen vom Sm. 198°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, in Äther sowie in Wasser kaum löslich, leicht löslich in verdünnten Säuren. Fügt man zur Lösung in verdünnter Salzsäure reichlich konzentrierte Säure zu, so scheidet sich das Chlorhydrat, $(NH_2.C_6H_3CH_3)_3As$, 3 HCl, in feinen weißen Nädelchen ab. Schwefelsäure fällt aus der Lösung dieses salzsauren Salzes das in Wasser fast unlösliche, kristallinische Sulfat,

$$2(NH_2.C_6H_3.CH_3)_3As,\ 3H_2SO_4$$

[Michaelis, A. 321, 218].

Triacetamino-triphenylarsin, $(C_2H_3O.NH.C_6H_4)_3As$. Man behandelt das rohe Triaminotriphenylarsin (mit unbekannter Stellung der Aminogruppen) in der Wärme mit Essigsäureanhydrid. Das Acetylprodukt kann aus Alkohol umkristallisiert werden und bildet feine, weiße Nadeln vom Sm. 283° [M., A. 321, 184; Philips, B. 19, 1035, gibt 290° als ungefähren Schmelzpunkt an].

Tribenzoylamino-triphenylarsin, $(C_6H_5.CO.NH.C_6H_4)_3As$. Eine heiße Lösung von Triamino-triphenylarsin in Benzoylchlorid erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die beim Auskochen mit Alkohol und Aether die reine Benzoylverbindung hinterläßt. Kristallinisches Pulver vom Sm. 271°, in Lösungsmitteln fast unlöslich [M., A. 321, 184].

4,4',4''-Triacetamino-triphenylarsin, $(C_2H_3O.NH.C_6H_4)_3As + H_2O$.

Man erhitzt 4,4',4''-Triamino-triphenylarsin mit Essigsäureanhydrid während einer Minute zum Sieden, fügt hierauf Methylalkohol hinzu, kocht noch fünf Minuten und fällt das Produkt nach dem Erkalten durch allmählichen Wasserzusatz. Aus Methylalkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert, bildet die Verbindung kleine, weiße, aus Nädelchen bestehende Wärzchen, die ein Mol Wasser enthalten. Sie erweichen von ca. 170° an, schmelzen innerhalb der nächsten Grade ziemlich vollständig, um dann beim weiteren Erhitzen wieder fest zu werden und nun bei 232 bis 233° zu schmelzen. Bei 110° verlieren sie ihr Kristallwasser. Die wasserfreie Substanz kann auch direkt erhalten werden, wenn man Triamino-triphenylarsin wie oben mit Essigsäureanhydrid behandelt, nach 24 Stunden das ausgeschiedene Produkt absaugt, mit Eisessig, darauf mit trockenem Aether wäscht und schließlich aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es resultieren derbe warzige Gebilde, die aus durchsichtigen Prismen bestehen und bei 243° nach vorherigem Erweichen schmelzen. — Löslich in Methylalkohol, Alkohol und Eisessig, nicht in Aether, Benzol, Wasser, wäßrigen Mineralsäuren. Jod oxydiert in wäßrig-essigsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Natriumacetat glatt zum entsprechenden Arsinoxyd [Ehrlich, Bertheim, B. 43, 934].

Triacetamino-tri-p-tolylarsin $(C_2H_3O.NH.C_6H_3.CH_3)_3As$. Man löst das Triamino-tritolylarsin (Sm. 198°) in Essigsäureanhydrid, versetzt nach dem Erkalten mit Wasser und kristallisiert die abgeschiedene Acetylverbindung aus Alkohol um. Sm. 296° [Michaëlis, A. 321, 214].

Hexamethyl-4,4'4''-triamino-triphenylarsin, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3As$.

Man gibt Dimethylanilin und Arsentrichlorid zusammen[1]) und überläßt die Masse bis zum Erkalten sich selbst. Hierauf löst man durch längeres Verrühren mit Wasser, filtriert und scheidet durch Zusatz von überschüssiger, starker Natronlauge das tertiäre Arsin als weiße, klebige Masse ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man es in Chloroform; Alkohol fällt es aus dieser Lösung in weißen Kriställchen aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man lange, weiße Nadeln, die bei 240° schmelzen. In Säuren ist die Substanz leicht löslich und wird daraus durch Alkali unverändert wieder gefällt [M., Rabinerson, A. 270, 145].

Die erwähnte Darstellung des Hexamethyl-triamino-triphenylarsins charakterisiert sich als eine direkte Synthese, die derjenigen der primären Dialkylamino-arylarsinoxyde (s. d.) an die Seite zu stellen ist.

[1]) In der A. 270, 145 gegebenen Vorschrift werden 15 g Dimethylanilin und 25 g Arsentrichlorid angewandt. Es liegt hier offenbar ein Druckfehler vor und es muß statt 15 g vielmehr 45 oder 50 g Dimethylanilin heißen. Denn die Mengen 15 g Dimethylanilin, 25 g Arsentrichlorid, die ungefähr dem Molekularverhältnis 1 : 1 entsprechen, führen nach A. 270, 140 zur primären Verbindung, dem Dimethylamino-phenylarsinoxyd, $(CH_3)_2N.C_6H_4AsO$, s. d.

Tribenzylamino-tri-p-tolylarsin, $(C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_3.CH_3)_3As$. Das salzsaure Salz dieser Verbindung scheint beim Erhitzen von 1 Mol Triamino-tritolylarsin (Sm. 198°) mit 3 Mol Benzylchlorid zu entstehen. Das Produkt wird durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Aether gereinigt [M., A. 321, 215].

β) Tertiäre Arsine mit Alkyloxygruppen.

Entsprechend dem indifferenten, kohlenwasserstoffähnlichen Charakter der Phenoläther lassen sich tertiäre Arsine mit Alkyloxygruppen in analoger Weise wie die tertiären aromatischen Arsine mit Kohlenwasserstoffresten (s. d.) darstellen, nämlich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von gebromtem Phenoläther und Arsentrichlorid in Aether:

$$3RO.C_6H_4Br + AsCl_3 + 6Na = (RO.C_6H_4)_3As + 3NaCl + 3NaBr.$$

4,4',4''-Trimethoxy-triphenylarsin, Trianisylarsin, $(CH_3O.C_6H_4)_3As$.

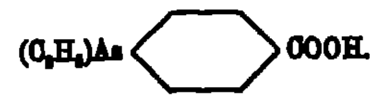
Man verwendet einen Ueberschuß von Arsentrichlorid und regt die Reaktion durch Zusatz von etwas Essigester an. Nach beendeter Umsetzung filtriert man und wäscht einmal mit trockenem Aether nach. Das Filtrat enthält nur wenig Reaktionsprodukt, das durch Abdestillieren des Aethers und längeres Stehenlassen des Rückstands neben viel dickflüssigem Harz in harten Krusten erhalten wird. Die Hauptmenge des Trianisylarsins befindet sich in den nach beendeter Reaktion ungelösten Anteilen. Man trennt diese nach dem Verdunsten des Aethers durch Zerreiben auf einem Siebe von unangegriffenem Natrium und trägt das Pulver in Wasser ein. Dabei scheidet sich ein Gemisch von Arsen und Trianisylarsin ab, dem man das letztere nach dem Auswaschen und Trocknen durch Extrahieren mit Benzol entzieht. Aus der Benzollösung kristallisiert das Arsin beim Verdampfen in schönen, harten Kristallen aus; durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol wird es völlig weiß und rein erhalten. Es ist in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht löslich und schmilzt bei 156° [Michaelis, Weitz, B. 20, 49].

4,4',4''-Triäthoxy-triphenylarsin, Triphenetylarsin, $(C_2H_5.O.C_6H_4)_3As$.

Darstellung analog der Trimethoxyverbindung aus p-Bromphenetol, Arsentrichlorid und Natrium in Aether. Nach beendigter Reaktion befindet sich aber in diesem Falle das Reaktionsprodukt im wesentlichen in der ätherischen Flüssigkeit, aus der es durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnehmen mit absolutem Alkohol gewonnen wird. Sm. 88—89° [M., Weitz, B. 20, 52]. Hilbens gibt als Schmelzpunkt 95° an [Diss., Rostock 1896].

γ) Tertiäre Arsine mit Carboxylgruppen.

4-Carboxyphenyl-diäthylarsin, Diäthylarsinbenzoesäure



$(C_2H_5)_2As-C_6H_4-COOH$.

Durch Oxydation des p-Tolyl-diäthylarsins mit Kaliumpermanganat gelangt man zum Carboxyphenyl-diäthylarsinoxyd, das in Form seines salzsauren Salzes bzw. Oxychlorides

$$(C_2H_5)_2 \cdot COOH.C_6H_4 > As < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$$

isoliert wird. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus die Diäthylarsinbenzoesäure. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet sie feine, weiße Nadeln vom Sm. 58°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, nicht löslich in Wasser, Petroläther. Die Verbindung „vereinigt in sich die Eigenschaften einer Säure und eines Arsins, indem sie als ersteres Salze bildet, als letzteres sich mit den Halogenen, mit Schwefel, Jodmethyl vereinigt" [Michaelis].

Die Quecksilberchloridverbindung der Diäthylarsinbenzoesäure,

$$(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_2As, HgCl_2,$$

fällt beim Vermischen der Komponenten in alkoholischer Lösung in rein weißen, seideglänzenden Kristallblättchen vom Sm. 171—172° aus.

Von den Salzen der Diäthylarsinbenzoesäure sind die Alkalisalze in Wasser löslich. Das Ammoniumsalz wird durch Lösen der Säure in Ammoniak und Eindampfen erhalten; es bildet eine weiße, kristallinische Masse. Seine wäßrige Lösung gibt mit Bariumchlorid bzw. Bleiacetat weiße Niederschläge des neutralen, wasserunlöslichen Barium-, bzw. Bleisalzes $[(C_2H_5)_2As.C_6H_4CO.O]_2Ba(Pb)$ [Michaelis, A. [illegible], 306—310].

4,4′,4″-Tricarboxy-triphenylarsin, Tribenzarsenige Säure, Arsentribenzoesäure, $(CO_2H.C_6H_4)_3As$.

Durch Oxydation von Tri-p-tolylarsin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gelangt man zum Tricarboxy-triphenylarsinhydroxyd, $(COOH.C_6H_4)_3As(OH)_2$, das durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Arsentribenzoesäure übergeführt wird. Kristallisiert aus Aether in kleinen, feinen, farblosen Nadeln, die erst bei hoher Temperatur schmelzen und sich dabei unter Bräunung zersetzen.

Das Natriumsalz der Arsentribenzoesäure, $As(C_6H_4CO.ONa)_3 + 2H_2O$, kristallisiert aus Wasser in feinen kurzen Nadeln. Das Silbersalz, $As(C_6H_4COOAg)_3$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als voluminöser, schwach gelblicher Niederschlag aus, der zu einer bräunlichen, spröden Masse eintrocknet [La Coste, A. [illegible], 80—[illegible]].

2. Tertiäre Arsindihalogenide, -perhalogenide und -oxyhalogenide.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

α) Mit fetten und aromatischen Radikalen.

Diese Körper entstehen durch Vereinigung von tertiären, fettaromatischen Arsinen mit Halogenen. Man bringt die Komponenten entweder direkt zusammen oder arbeitet in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Petroläther. Die gebildeten Dihalogenide sind feste, kristallisierte Körper. Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfallen unter Bildung von 1 Mol Halogenalkyl und 1 Mol sekundärem Halogenarsin:

$$Ar_2RAsHlg_2 \rightarrow Ar_2AsHlg + RHlg;$$
$$ArR_2AsHlg_2 \rightarrow ArRAsHlg + RHlg.$$

[Ar = aromatisches, R = aliphatisches Radikal, Hlg = Halogen].

Diese Reaktion ist, wie früher erwähnt, zur Darstellung sekundärer, fettaromatischer Halogenarsine benutzt worden.

Tertiäre, fettaromatische Arsindihalogenide und -perhalogenide.

Tabelle 16.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyl-dimethyl-arsin-dibromid $C_6H_5(CH_3)_2AsBr_2$	196° unter Zers.	Aus überschüssigem Phenyl-dimethyl-arsin und Brom in Petroläther	Winmill, Soc. 101, 728
Phenyl-dimethyl-arsintetrabromid $C_6H_5(CH_3)_2AsBr_4$	61°	Aus den Komponenten in Petroläther	Ebenda
Phenyl-diäthyl-arsin-dichlorid $C_6H_5(C_2H_5)_2AsCl_2$	—	Aus Phenyl-diäthyl-arsin und Chlor, welches lebhaft absorbiert wird	La Coste, Michaelis, A. 201, 212
Phenyl-diäthyl-arsin-dibromid $C_6H_5(C_2H_5)_2AsBr_2$	65° unter Zers.	Aus Phenyl-diäthyl-arsin und Brom in Petroläther	Winmill, Soc. 101, 720
Phenyl-diäthyl-arsin-dijodid $C_6H_5(C_2H_5)_2AsJ_2$	95° Zers. bei 105°	Aus Phenyl-diäthyl-arsin und Jod in Petroläther	Ebenda, S. 721
Diphenyl-äthyl-arsin-dichlorid $(C_6H_5)_2(C_2H_5)AsCl_2$	137°	Aus Diphenyläthylarsin und trockenem Chlor	La Coste, Michaelis, A. 201, 225
p-Tolyl-phenyl-äthyl-arsin-dichlorid $(CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)(C_2H_5)AsCl_2$	143°	Aus p-Tolyl-phenyl-äthyl-arsin und Chlor	Michaelis, A. 321, 158

β) Mit aromatischen Radikalen.

Die tertiären aromatischen Arsine vereinigen sich meist leicht mit den Halogenen zu **Dihalogeniden**; man läßt entweder die Komponenten ohne weiteres aufeinander einwirken oder arbeitet, was gewöhnlich vorzuziehen, in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff. Statt der Dihalogenide entstehen dabei gelegentlich **Perhalogenide**, R_3AsHlg_4.

Die tertiären Arsindihalogenide sind feste, kristallisierte Körper. Durch Einwirkung von **Wasser** werden sie in die **Oxyhalogenide**

$$R_3As\begin{matrix}\diagup Hlg \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

übergeführt. Dieser Uebergang vollzieht sich bisweilen außerordentlich leicht, indem manche Dihalogenide schon beim Liegen an der Luft durch Feuchtigkeitsaufnahme in die Oxyhalogenide übergehen. Aehnlich kann Berührung mit nicht völlig wasserfreien Lösungsmitteln wirken; man erhält daher gelegentlich statt der Dihalogenide ohne weiteres die Oxyhalogenide, wenn bei der Einwirkung des Halogens auf das tertiäre Arsin Wasser nicht absolut ausgeschlossen ist. Mit **Alkalien** geben sowohl die Di- als auch die Oxyhalogenide **halogenfreie Verbindungen**; und zwar entstehen dabei entweder **tertiäre Arsinoxyde**, R_3AsO, oder, in der Mehrzahl der Fälle, **Arsinhydroxyde**, $R_3As(OH)_2$, die sich erst bei höherer Temperatur unter Wasserverlust in die Oxyde verwandeln.

Triphenyl-arsindichlorid, $(C_6H_5)_3AsCl_2$. Man leitet trockenes Chlor zu Triphenylarsin, wobei erst Schmelzen, dann Wiedererstarren der Masse eintritt [La Coste, Michaelis, A. 201, 248]. Besser löst man das Arsin in trockenem Tetrachlorkohlenstoff und leitet Chlor ein; das Dichlorid fällt dabei als weißes, kristallinisches Pulver aus, das abfiltriert und mit absolutem Aether gewaschen wird. Es sintert von 198° an und ist bei 204—205° völlig geschmolzen. Es ist sehr veränderlich und geht schon durch die Feuchtigkeit der Luft in das beständigere **Oxychlorid** über [M., A. 201, 168]. Beim Kochen mit gelbem Schwefelammonium entsteht **Triphenylarsinsulfid**, $(C_6H_5)_3AsS$. Erhitzt man Triphenylarsindichlorid auf 245°, so findet noch keine Spaltung statt; bei 280° zerfällt es jedoch in **Diphenylchlorarsin und Chlorbenzol**:

$$(C_6H_5)_3AsCl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5Cl$$

[La Coste, M., A. 201, 243—245].

Triphenyl-arsin-oxychlorid, $(C_6H_5)_3As(Cl)OH$. Entsteht sehr leicht aus dem Dichlorid, z. B. wenn man dasselbe in Wasser löst und die Lösung verdunstet. Am besten erhält man es, indem man in eine Auflösung von Triphenylarsin in käuflichem Chloroform Chlor bis zur Sättigung einleitet, den Ueberschuß durch Kohlensäure verdrängt und mit wasserfreiem Aether bis zur Trübung versetzt; beim Stehen scheidet sich dann das Oxychlorid in schönen, glasglänzenden Kristallen aus, die bei 171° schmelzen und in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Eine **Platinchloriddoppelverbindung**, $[(C_6H_5)_3As(Cl)OH]_2PtCl_4$, wird aus den Kom-

ponenten in alkoholisch-salzsaurer Lösung erhalten; gelbe Nadeln vom Sm. 180—182°. Versetzt man die Lösung des Oxychlorids mit Kaliumchromat, so fällt ein Oxychromat von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3As(O.CrO_3H)OH$ als gelbroter Niederschlag aus [M., A. 321, 169; 165].

Triphenyl-arsindibromid, $(C_6H_5)_3AsBr_2$. Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylarsin in Tetrachlorkohlenstoff. Man überschichtet die entfärbte Lösung mit absolutem Aether, worauf sich beim Stehen das Dibromid in weißen Kristallen abscheidet. Es beginnt bei 165° zu sintern und ist bei 215° geschmolzen; wie das Chlorid ist es leicht veränderlich [M., A. 321, 163].

Triphenyl-arsintetrajodid, $(C_6H_5)_3AsJ_4$. Aus Triphenylarsin und Jod in wasserfreiem Lösungsmittel entsteht statt des Dijodids stets das Perjodid obiger Zusammensetzung. Man arbeitet in Tetrachlorkohlenstoff und überschichtet, zwecks Abscheidung des Produkts, mit trockenem Aether. Es resultieren große, stahlblaue Nadeln vom Sm. 142—144° [M., A. 321, 164].

Triphenyl-arsindibromid-dijodid, $(C_6H_5)_3AsBr_2J_2$. Durch Zusammenbringen entsprechender Mengen der Komponenten in Chloroform und Zusatz von Aether. Gelbrote Nadeln vom Sm. 190—191° [loc. cit.].

Homologe, tertiäre, aromatische Arsindihalogenide, -perhalogenide und -oxyhalogenide mit Kohlenwasserstoffresten.

Tabelle 17.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyldi-p-tolyl-arsindichlorid $(C_6H_5)(C_7H_7)_2AsCl_2$	Sintert von 186° an, bei 194° geschm.	Aus Phenyldi-p-tolyl-arsin und Chlor in Chloroform	Michaelis, A. 321, 193
Verbindung mit $PtCl_4$	201°		
Phenyldi-p-tolyl-arsin-oxychlorid $(C_6H_5)_2(C_7H_7)AsCl(OH)$	142—143°	Aus dem Dichlorid durch Feuchtigkeitsaufnahme an der Luft	Ebenda, S. 194
Phenyldi-p-tolyl-arsin-oxybromid $(C_6H_5)_2(C_7H_7)AsBr(OH)$	—	Man addiert Brom an Phenyl-di-p-tolylarsin und setzt das Produkt der Luftfeuchtigkeit aus	Ebenda
Tri-p-tolylarsin-dichlorid $(C_7H_7)_3AsCl_2$	228—230°	Aus Tritolylarsin und Chlor direkt oder in Chloroform, besser Tetrachlorkohlenstoff	La Coste, A. 208, 27 Michaelis, A. 321, 203
Tri-p-tolylarsin-oxychlorid $(C_7H_7)_3AsCl(OH)$	158°	Scheidet sich aus der heiß bereiteten, wässerigen Lösung des Dichlorids beim Erkalten aus	M., A. 321, 204
Tri-p-tolylarsin-dibromid $(C_7H_7)_3AsBr_2$	245°	Aus Tritolylarsin u. Brom in Tetrachlorkohlenstoff u. Zusatz von abs. Aether	Ebenda, S. 203

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-p-tolylarsin-dijodid $(C_7H_7)_3AsJ_2$	172°	Beim Vermischen sehr verdünnter Lösungen der Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff und Zusatz von Aether	Ebenda
Tri-p-tolylarsin-tetrajodid $(C_7H_7)_3AsJ_4$	158°	Durch Einwirkung von mehr als 2 Atomen Jod auf Tritolylarsin	Ebenda
Tri-m-tolylarsin-oxychlorid $(C_7H_7)_3AsCl(OH)$	205°	Analog der *para*-Verbindung	Ebenda, S. 217
Tri-m-tolylarsin-oxybromid $(C_7H_7)_3AsBr(OH)$	190°	Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Mol Arsin und 1 Mol Brom in Chloroform	Ebenda, S. 218
Tribenzylarsin-oxychlorid $(C_6H_5 . CH_2)_3AsCl(OH)$	162—163	Aus Tribenzylarsinoxyd und verdünnter Salzsäure	Michaelis, Paetow, A. [illegible], 71
Tribenzylarsin-oxybromid $(C_6H_5 . CH_2)_3AsBr(OH)$	128—129	Aus Tribenzylarsinoxyd und Bromwasserstoffsäure	Ebenda, S. 78
Tribenzylarsin-dijodid $(C_6H_5 . CH_2)_3AsJ_2$	95°	Durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Tribenzylarsinoxyd in Alkohol	Ebenda
Tribenzylarsin-oxyjodid $(C_6H_5CH_2)_3AsJ(OH)$	78°	Beim Umkristallisieren des Dijodids aus Alkohol. Aus Tribenzylarsin und Jod in gewöhnlichem Aether	Ebenda
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl-)arsin-dichlorid $(C_6H_5)(C_8H_9)_2AsCl_2$	176°	—	Michaelis, A. [illegible]
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin-oxychlorid $C_6H_5(C_8H_9)_2AsCl(OH)$	186°	—	Ebenda
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin-tetrajodid $C_6H_5(C_8H_9)_2AsJ_4$	127°	—	Ebenda, S. 225
Tri(2,5-dimethylphenyl)-arsin-dichlorid $[(CH_3)_2C_6H_3]_3AsCl_2$	—	—	Ebenda, S. 229
Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsindichlorid $(C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsCl_2$	217°	Die Lösung des Tripseudocumyl-arsins in Tetrachlorkohlenstoff wird mit Chlor gesättigt und mit Aether versetzt	Ebenda, S. 230

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsin-oxychlorid $C_6H_5(C_9H_{11})_2AsCl(OH)$	173—175°	Die Lösung des Tripseudocumyl-arsins in gewöhnlichem Chloroform wird mit Chlor behandelt	Michaelis, A. 321, 220
Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsinoxybromid $C_6H_5(C_9H_{11})_2AsBr(OH)$	177°	—	Ebenda
Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsindijodid $C_6H_5(C_9H_{11})_2AsJ_2$	168,5°	Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff	Ebenda
Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsinoxyjodid $(C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsJ(OH)$	153°	Durch Versetzen der heißen alkoholischen Lösung des Dijodids mit Wasser bis zur eintretenden Trübung	Ebenda, S. 221
Tri-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsin-dibromid $[(CH_3)_3C_6H_2]_3AsBr_2$	224—225°	Aus Tripseudocumylarsin und Brom in Benzol-Petroläther	Ebenda, S. 223
Tri-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsin-oxybromid $(C_9H_{11})_3AsBr(OH)$	106°	Durch Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung des Dibromids	Ebenda
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin-oxychlorid $(C_9H_{11})_3AsCl(OH)$	100°	Man verdunstet eine mit Chlor gesättigte Lösung von Tri-mesitylarsin	Ebenda, S. 226
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin-dibromid $(C_9H_{11})_3AsBr_2$	207°	Man fügt Brom zu einer Lösung von Tri-mesityl-arsin und verdunstet	Ebenda, S. 229
Tri-(4-äthylphenyl)-arsindichlorid $(C_2H_5 . C_6H_4)_3AsCl_2$	246°	—	Ebenda, S. 227
Tri-(4-äthylphenyl)-arsindibromid	212°	—	Ebenda
Tri-(4-isopropylphenyl)-arsin-dichlorid $(C_3H_7 . C_6H_4)_3AsCl_2$ [1]	276°	Aus Tri-p-cumylarsin und Chlor in Chloroform	Ebenda, S. 236
Tri-(4-isopropylphenyl)-arsin-dibromid $(C_3H_7 . C_6H_4)_3AsBr_2$	142°	Entsprechend dem Dichlorid	Ebenda
Tri-(tert.-butylphenyl)-arsin-dichlorid $[(CH_3)_3C . C_6H_4]_3AsCl_2$	Sehr hoch	Man leitet Chlor in eine Chloroformlösung von Tri-(tert.-butylphenyl)arsin	Ebenda, S. 243

[1]) Verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid zu $[(C_3H_7 . C_6H_4)_3AsCl_2]_2PtCl_4$.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-(tert-butylphenyl)-arsin-oxychlorid $[(CH_3)_3C\cdot C_6H_4]_3AsCl(OH)$	—	Man leitet Chlor in eine Lösung des Arsins in alkoholhaltigem Chloroform	Michaelis, A. 321, 242
Tri-(1-naphtyl)-arsintetrabromid $(C_{10}H_7)_3AsBr_4$ [1]	160°	Aus Tri-α-naphtylarsin mit überschüssigem Brom	Ebenda, S. 244
Tri-(1-naphtyl)-arsintetrachlorid $(C_{10}H_7)_3AsCl_4$	144°	—	Ebenda
Tri-(1-naphtyl)-arsinoxybromid $(C_{10}H_7)_3AsBr(OH)$	155°	Aus Trinaphtylarsin in Benzol und Brom bei Gegenwart von wäßrigem Alkohol	Ebenda
Tri-(biphenyl)-arsin-dichlorid $(C_6H_5\cdot C_6H_4)_3AsCl_2$	262°	Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff	Lettermann, Diss., Rostock 1911, S. 22
Tri-(biphenyl)-arsin-oxychlorid $(C_6H_5\cdot C_6H_4)_3AsCl(OH)$	96°	Aus Tri-(biphenyl)-arsin und Chlor in käuflichem Chloroform	Ebenda, S. 23
Tri-(biphenyl)-arsin-dibromid	166°	Entsprechend dem Dichlorid	Ebenda, S. 24
Tri-(biphenyl)-arsin-oxybromid	145° [sintert bei 90°]	Analog dem Oxychlorid	Ebenda, S. 25

b) Tertiäre Arsindihalogenide und -oxyhalogenide mit *substituierten* Kohlenwasserstoffresten.

α) Mit Nitrogruppen.

Diese Körper entstehen analog den nicht substituierten Verbindungen durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Arsine.

Trinitro-triphenylarsin-dibromid, $(NO_2\cdot C_6H_4)_3AsBr_2$. Fällt als rotgelber Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Trinitro-triphenylarsin in alkoholfreiem Chloroform mit einer ebensolchen Lösung von Brom vermischt. Die Verbindung schmilzt bei 204° und ist leicht löslich in Eisessig [Michaelis, A. 321, 161].

Trichlor-trinitro-triphenylarsin-dichlorid, $(NO_2\cdot C_6H_3Cl)_3\cdot AsCl_2$. Man leitet in eine Lösung von Trinitro-triphenylarsin in alkoholfreiem Chloroform Chlor bis zur Sättigung ein. Bei längerem Stehen scheiden sich weiße Kristalle von obiger Zusammensetzung ab, die bei 223° schmelzen und sich in Eisessig leicht lösen.

[1] Das Dibromid läßt sich nicht rein erhalten; dasselbe gilt für das Tri-(β-naphtyl)-arsindibromid [loc. cit. S. 247].

Aus Trichlor-trinitro-triphenylarsin und Brom entsteht Trichlor-trinitro-triphenylarsindibromid, $(NO_2.C_6H_3Cl)_3AsBr_2$, das bei 209° schmilzt und nur in Eisessig löslich ist [M., A. 321, 181—182].

Trinitro-tri-p-tolylarsindichlorid, $(NO_2.C_7H_6)_3AsCl_2$. Leitet man in eine Lösung von Tri-p-tolylarsin in Chloroform Chlor ein, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei des Dichlorids, das aus Alkohol-Chloroform umkristallisiert wird. Sm. 170° [M., A. 321, 215].

β) Mit Carboxylgruppen.

Die hierher gehörigen Verbindungen sind durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Arsine oder der Halogenwasserstoffsäuren auf die entsprechenden Arsinoxyde (s. d.) erhalten worden.

4-Carboxyphenyl-diäthylarsin-oxychlorid

$$\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}>As<\begin{matrix}C_6H_4.COOH\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Man unterwirft p-Tolyl-diäthylarsin der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Es entsteht zunächst das entsprechende Arsinoxyd, dann wird bei längerer Digestion die Methylgruppe in Carboxyl übergeführt. Im Filtrat vom Braunstein befindet sich also p-Carboxyphenyl-diäthylarsinoxyd, $(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_2AsO$, das sich durch Uebersättigen mit Salzsäure in das Oxychlorid von obiger Zusammensetzung verwandelt. Man dampft zur Trockne, extrahiert mit absolutem Alkohol und verdampft wieder. Es resultiert ein Syrup, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung nimmt man in absolutem Alkohol auf und fällt mit trockenem Äther. Das Oxychlorid bildet kleine weiße Kristalle vom Sm. 162°, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich. Es entsteht auch, wenn man in eine Chloroformlösung von 4-Carboxyphenyl-diäthylarsin (s. d.) Chlor leitet, das Lösungsmittel verdampft und den Rückstand aus Alkohol umkristallisiert; als Zwischenprodukt bei dieser Darstellung ist das Dichlorid anzunehmen, das schon durch die Luftfeuchtigkeit in das Oxychlorid übergeht.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich die Substanz zu der in Wasser schwer löslichen kristallinischen Doppelverbindung:

$$(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_2AsCl(OH), HgCl_2;$$

dieselbe schmilzt bei 182° [Michaelis, A. 320, 306—308; 310].

4-Carboxyphenyl-diäthylarsin-oxybromid,

$$(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_2AsBr(OH).$$

Aus 4-Carboxyphenyl-diäthylarsin und Brom in Chloroform, Verjagen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Alkohol. Weiße Nadeln vom Sm. 144—145° [M., A. 320, 310].

4-Carboxyphenyl-diäthylarsinoxyjodid, $(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_2AsJ(OH)$. Darstellung analog der des Oxybromids. Braune Blättchen vom Sm. 84° [loc. cit.].

Die folgenden drei Verbindungen sind aus den entsprechenden Arsinoxyden durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol erhalten worden; dabei wird gleichzeitig das am Arsen gebundene Sauerstoffatom durch zwei Atome Chlor ersetzt und die Carboxylgruppen verestert.

Aethylester des 4-Carboxy-triphenylarsin-dichlorids, Diphenylbenzarsinsäure-äthylester-chlorid,

$$Cl_2As<\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_6H_4COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Man leitet in eine alkoholische Lösung des 4-Carboxy-triphenylarsinoxyds Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Beim Verdunsten der Lösung kristallisiert die Verbindung in schönen, weißen Kristallen, die bei 153° schmelzen [Michaelis, A. 321, 191].

Diäthylester des 4,4'-Dicarboxy-triphenyl-arsinoxyds, Phenyldibenzarsinsäure-diäthylesterchlorid, $Cl_2As(C_6H_5)(C_6H_4.COOC_2H_5)_2$. Man suspendiert das fein zerriebene Dicarboxy-triphenylarsinoxyd in Alkohol und leitet gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, wobei alsbald Lösung erfolgt. Nun wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rest im Exsiccator verdunstet. Der Rückstand liefert durch Umkristallisieren aus Alkohol feine, warzenförmig aneinandergelagerte Nadeln, die die obige Zusammensetzung besitzen und bei 176° schmelzen [M., A. 321, 198].

Aethylester des 4-Carboxy-diphenyl-p-tolylarsindichlorids, Phenyltolylbenzarsinsäure-esterchlorid,

$$Cl_2:As:(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4.CO_2C_2H_5).$$

Die Darstellung aus dem 4-Carboxydiphenyl-p-tolylarsinoxyd verläuft völlig analog derjenigen der vorbeschriebenen Substanz. Das Produkt ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 94° [M., A. 321, 200].

9. Tertiäre Arsinhydroxyde und -oxyde.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Läßt man auf die tertiären Arsinhalogenide oder -oxyhalogenide Alkalien einwirken, so wird das Halogen herausgenommen; es entstehen **tertiäre Arsinhydroxyde**, $R_3As(OH)_2$, die über Schwefelsäure langsam, beim Erhitzen auf ca. 100—120° rasch 1 Mol Wasser verlieren und in die **tertiären Arsinoxyde**, R_3AsO, übergehen. Bisweilen führt die Behandlung der Halogenverbindungen mit Alkalien auch **unmittelbar zu den Oxyden**. Statt von den fertigen Halogenverbindungen auszugehen, kann man deren Isolierung auch ersparen, indem man das entsprechende Arsin zunächst mit Halogen (meist Brom) und darauf mit Alkali behandelt.

Die so erhaltenen Arsinhydroxyde bzw. -oxyde besitzen schwach basische Eigenschaften. Namentlich mit Salpetersäure bilden sie gut charakterisierte **Oxynitrate** von der Zusammensetzung

$$R_3As<\begin{matrix}OH\\ O.NO_2.\end{matrix}$$

Man erhält dieselben, indem man das Hydroxyd (Oxyd) in verdünnter wäßriger Salpetersäure nötigenfalls unter Erwärmen löst; beim Stehen oder Einengen scheiden sie sich dann in fester Form ab. — Manche Arsinoxyde gehen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide (s. d.) über; naszierender Wasserstoff reduziert die Oxyde zu den Arsinen.

Triphenylarsin-hydroxyd, $(C_6H_5)_3As.(OH)_2$.

Man kocht Triphenylarsin-dichlorid längere Zeit mit Wasser oder besser mit verdünntem Ammoniak; beim Eindampfen kristallisiert das Hydroxyd [La Coste, Michaelis, A. 201, 243]. Oder man setzt zur wäßrigen Lösung des Dichlorides oder Oxychlorides Ammoniak, filtriert den Niederschlag nach einiger Zeit ab und kristallisiert aus Wasser um (Michaelis, A. 321, 164]. Nach Philips [B. 19, 1032] kann man auf die vorherige Isolierung der Halogenverbindungen verzichten, indem man Triphenylarsin in Eisessig mit Brom versetzt und darauf mit überschüssiger Natronlauge behandelt. Triphenylarsinhydroxyd bildet weiße Nadeln vom Sm. 115—116°; es ist mäßig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, schwerlöslich in Aether. In Alkohollösung gibt es mit Schwefelwasserstoff glatt Triphenylarsinsulfid (s. d.); naszierender Wasserstoff reduziert das Hydroxyd zum Triphenylarsin.

Dampft man eine Lösung von Triphenylarsinhydroxyd (oder -oxyd) in konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt das Nitrat, $(C_6H_5)_3As(NO_3)_2$. Strahlig angeordnete Kristalle vom Sm. 99—100°, durch Feuchtigkeit leicht veränderlich [M., A. 321, 165]. Das Oxynitrat, $(C_6H_5)_3As(OH)(O.NO_2)$, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung des Hydroxyds in Wasser Salpetersäure setzt; beim Stehen oder Eindampfen scheidet sich die Verbindung dann in Nadeln vom Sm. 160—161° aus [Philips, B. 19, 1033; M., A. 321, 165].

Triphenylarsinoxyd, $(C_6H_5)_3AsO$.

Entsteht aus dem Hydroxyd durch Wasserverlust beim Stehen über Schwefelsäure oder schneller beim Erhitzen auf 105—110°. Das Oxyd schmilzt bei 189° [La Coste, M., A. 201, 244; M., A. 321, 164—165].

Diphenyl-p-tolylarsinhydroxyd, $(C_6H_5)_2(C_7H_7)As(OH)_2$. Man löst Diphenyl-p-tolylarsin in Eisessig, fügt Brom hinzu und erhitzt die Lösung des gebildeten Dibromids mit überschüssiger Kalilauge. Das durch Kristallisation gereinigte Hydroxyd schmilzt bei 68° und ist in Alkohol sehr leicht löslich. In viel verdünnter Salpetersäure löst es sich beim Erhitzen auf; beim Erkalten kristallisiert das Oxynitrat, $(C_6H_5)_2(C_7H_7)As(OH)(NO_3)$, in langen, noch etwas gelb gefärbten Nadeln. Durch Aufnehmen in Alkohol und Zusatz von Aether wird es weiß erhalten und schmilzt dann bei 125° [M., A. 321, 166].

Homologe, tertiäre Arsinhydroxyde und -oxyde mit Kohlenwasserstoffresten.

Tabelle 18.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyldi-p-tolylarsinoxyd $C_6H_5(C_7H_7)_2AsO$ — Oxynitrat $C_6H_5(C_7H_7)_2As(OH)(NO_3)$	ca. 81° 94°	Aus den Halogenverbindungen mit Alkali Durch Lösen des Oxyds in heißer verdünnter Salpetersäure	Michaelis, A. 321, 194
Tri-p-tolyl-arsinhydroxyd $(C_7H_7)_3As(OH)_2$	96°	Durch Zusatz von Alkali zur wäßrigen Lösung des Chlorids oder Oxychlorids	Ebenda, S. 208
Tri-m-tolyl-arsinoxyd $(C_7H_7)_3AsO$	170°	Tri-m-tolylarsin wird successive mit Brom und Natronlauge behandelt	Ebenda, S. 216
Tribenzyl-arsinoxyd $(C_6H_5.CH_2)_3AsO$ Oxynitrat $(C_6H_5.CH_2)_3As(OH)(NO_3)$	210—220° 170° unter Zers.	Aus dem Tribenzylarsindichlorid bzw. -oxychlorid [1]) mit Alkalien	Michaelis, Paetow, A. 233, 64 und 69 Ebenda, S. 73
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsinhydroxyd $(C_6H_5)[C_6H_3(CH_3)_2]_2As(OH)_2$ Oxynitrat	112° 196°	Aus den Halogenverbindungen durch Alkali	Michaelis, A. 321, 225
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsinoxyd $C_6H_5(C_8H_9)_2AsO$	190°	Aus dem Hydroxyd durch Erhitzen	Ebenda
Tri-(2,4-dimethylphenyl)-arsinhydroxyd $[C_6H_3(CH_3)_2]_3As(OH)_2$	—	Aus dem Dibromid durch Behandeln mit Alkali	Ebenda, S. 231
Tri-(2,4-dimethylphenyl)-arsinoxyd $(C_8H_9)_3AsO$	—	Aus dem Hydroxyd durch Entwässern	Ebenda
Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsinhydroxyd $(C_6H_5)[C_6H_2(CH_3)_3]_2As(OH)_2$	113—114°	Aus den Halogenverbindungen mit alkoholischem Kali	Ebenda, S. 231
Phenyldi-(2,4,5-trimethyl-phenyl)-arsinoxyd $C_6H_5(C_9H_{11})_2AsO$	168,5°	Aus dem Hydroxyd durch Entwässern	Ebenda
Tri-2,4,5-trimethylphenyl)-arsinhydroxyd $[C_6H_2(CH_3)_3]_3As(OH)_2 + 4H_2O$	—	Aus dem Dibromid oder Oxybromid durch alkoholisches Kali	Ebenda, S. 233

[1]) Vgl. hierzu den Abschnitt über Dibenzylarsinsäure, S. 173, 174.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsinoxyd $(C_9H_{11})_3AsO$	227—228°	Aus dem Hydroxyd bei 190°	Michaelis, A. 321, S. 228—229
Tri-(4-äthylphenyl)-arsinhydroxyd $(C_2H_5 . C_6H_4)_3As(OH)_2$	180°	—	Ebenda, S. 237
Tri-(4-isopropylphenyl)-arsinoxyd $(C_3H_7 . C_6H_4)_3AsO$ Oxynitrat	129° 147°	Denjenigen der homologen Verbindungen entsprechend	Ebenda, S. 236
Tri-(tert.-butylphenyl)arsinoxyd $[(CH_3)_3C . C_6H_4]_3AsO$	Oberhalb 360°	Aus dem Dichlorid mit Wasser	Ebenda, S. 242
Tri-(1-naphtyl)-arsinhydroxyd $(C_{10}H_7)_3As(OH)_2 + 2 H_2O$	Oberhalb 300°	Aus dem Bromid oder Oxybromid durch alkoholisches Kali	Ebenda, S. 245
Tri-(1-naphtyl)-arsinoxyd $(C_{10}H_7)_3AsO$	—	Durch Erwärmen des Hydroxyds auf 110°	Ebenda
Tri-(2-naphtyl)-arsinoxyd $(C_{10}H_7)_3AsO$	—	Aus dem Dibromid mit alkoholischem Kali	Ebenda, S. 247
Tri-(biphenyl)-arsinoxyd $(C_6H_5 . C_6H_4)_3AsO$	264°	Aus den Halogenverbindungen mit Ammoniak	Lettermann, Diss., Rostock 1911; S. 23

b) Tertiäre Arsinoxyde und -hydroxyde mit *substituierten* Kohlenwasserstoffresten.

α) Mit Nitrogruppen.

Zur Gewinnung nitrierter, tertiärer Arsinoxyde ist es am zweckmäßigsten, von den entsprechenden tertiären Arsinen auszugehen und diese mit Salpetersäure zu behandeln; es findet dann in einer Operation Oxydation am Arsen zum Arsinoxyd und Nitrierung der aromatischen Kerne statt. Durch Eingießen in Wasser werden die Reaktionprodukte isoliert.

Trinitro-triphenylarsinoxyd, $(NO_2 . C_6H_4)_3AsO$.

Man behandelt Triphenylarsinhydroxyd oder einfacher Triphenylarsin mit Salpeterschwefelsäure und gießt die noch warme Masse in viel kaltes Wasser. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird zweimal mit Alkohol angekocht und ist dann schon fast rein. Man kann es durch Lösen in Eisessig und Versetzen der Lösung mit Alkohol umkristallisieren. Es bildet dann schwach gelb gefärbte Kristalle vom Sm. 254°;

phosphorige Säure reduziert zum Trinitro-triphenylarsin, naszierender Wasserstoff zum Triamino-triphenylarsin [Philips, B. 19, 1033; Michaelis, A. 321, 180].

Ein Trinitro-triphenylarsinoxyd (oder hydroxyd?) ist auch im D.R.P. 254885 beschrieben, und zwar wurde es erhalten durch Einwirkung von Dinitro-diphenylarsin-hydroxyd, gelöst in der äquivalenten Menge Natronlauge, auf p-Nitro-isodiazobenzolnatrium. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$RN:N.OH + R_2As.OH = R_3AsO + N_2 + H_2O,$$

und entspricht der Bildung primärer Arsinsäuren aus Diazoverbindungen und arseniger Säure, sekundärer Arsinsäuren aus Diazoverbindungen und primären Arsinoxyden (vgl. 4,4'-Dinitro-diphenylarsinsäure). Das Trinitro-triphenylarsinoxyd ist in Wasser, Alkohol, Natriumkarbonat unlöslich, in Natronlauge mit braungelber Farbe löslich; es verpufft beim Erhitzen.

Trichlor-trinitro-triphenyl-arsinoxyd, $(NO_2.C_6H_3Cl)_3AsO$. Entsteht aus dem Dichlorid mittels konzentrierter Kalilauge. Weiße, kristallinische Masse vom Sm. 257°, schwer löslich in Alkohol. Phosphorige Säure reduziert zum entsprechenden Arsin [M., A. 321, 183].

Trinitro-tri-p-tolyl-arsinoxyd, $(NO_2.C_6H_3.CH_3)_3AsO$. Man trägt Tri-p-tolylarsin unter Kühlung in Salpeterschwefelsäure ein und gießt das Gemisch in Wasser. Die in weißen Flocken ausgeschiedene Nitroverbindung wird durch Umkristallisieren aus Alkohol (Tierkohle) gereinigt. Große, gelbe, stark lichtbrechende Kristalle vom Sm. 212°, unlöslich in Äther, leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Phosphorige Säure reduziert zum Trinitro-, naszierender Wasserstoff zum Triamino-tritolylarsin.

Trinitro-tritolylarsin-dinitrat, $(NO_2.C_7H_6)_3As(NO_3)_2$, wird erhalten durch Eintragen von Tritolylarsin (5 g) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (20 ccm) und rauchender Schwefelsäure (40 ccm) und Eingießen in kaltes Wasser. Man kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und kristallisiert dann zweimal aus Eisessig um. Fast weiße Kristalle vom Sm. 265°; durch Erhitzen mit Kalilauge entsteht das vorbeschriebene Trinitro-tritolyl-arsinoxyd [M., A. 321, 211—213].

Trinitro-phenyl-di-(2,4-dimethylphenyl)-arsinoxyd,

$$(NO_2.C_6H_4)[NO_2.C_6H_2(CH_3)_2]_2AsO.$$

Aus Phenyl-di-m-xylylarsin und Salpeterschwefelsäure. Schwach gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Sm. 245° [M., A. 321, 225].

Trinitro-phenyl-di-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsinoxyd,

$$(NO_2.C_6H_4)[NO_2.C_6H(CH_3)_3]_2AsO.$$

Aus Phenyl-di-pseudocumylarsin und Salpeterschwefelsäure. Hellgelbe, kristallinische Krusten (aus Alkohol) vom Sm. 163° [M., A. 321, 226].

Trinitro-tri-(4-äthylphenyl)-arsinoxyd, $[NO_2.C_6H_3(C_2H_5)]_3AsO$. Kristalle aus Alkohol vom Sm. 239° [M., A. 321, 227].

Trinitro-tri-(4-isopropylphenyl)-arsinoxyd, $[NO_2.C_6H_3.CH(CH_3)_2]_3AsO$. Aus Tricumylarsin und Salpeterschwefelsäure unter gelindem Erwärmen. Kleine, gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol), die bei 245° unter Zersetzung schmelzen [M., A. 321, 237].

β) Mit Aminogruppen.

Ein Triamino-triphenylarsinoxyd wollen Morgan und Micklethwait (Soc. 95, 1473—76) durch direkte Synthese erhalten haben. Sie brachten Arsentrichlorid (150 g) und überschüssiges Anilin (750 g) in Benzol- (oder Toluol-)Lösung zusammen, kochten 50 Stunden und ließen dann noch 3—8 Wochen, vor Feuchtigkeit geschützt, stehen. Nun wurde mit Soda übersättigt und das unveränderte Anilin usw. durch Wasserdampfdestillation entfernt. Hierbei blieb ein harziger Rückstand (ca. 22—25 g), der in Benzol gelöst wurde. Beim Verdunsten dieser Lösung schied sich zunächst eine kristallinische Verbindung ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln vom Sm. 189° bildete. Die Zusammensetzung entsprach der empirischen Formel

$$C_{24}H_{22}N_3As;$$

die Konstitution ist möglicherweise

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.As(C_6H_4NH_2)_2 \text{ oder}$$
$$C_6H_5.NH.C_6H_4.As(NH.C_6H_4).C_6H_4NH_2.$$

Die Benzoylierung führte zu einem Dibenzoylderivat, farblose Tafeln vom Sm. 221—222°.

Die benzolische Mutterlauge von der kristallinischen Verbindung (Sm. 189°) ergab beim starken Einengen ein Triamino-triphenylarsinoxyd, $(NH_2.C_6H_4)_3AsO$, als amorphe, in Chloroform leicht lösliche Masse. Nach diversen Umfällungen erweichte dieselbe bei 60° und zersetzte sich unscharf bei 108°.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Trichlorhydrat dieses Triamino-triphenylarsinoxyds, $(HCl, NH_2.C_6H_4)_3AsO$, fiel als grauer, amorpher Niederschlag aus, als man in die Benzollösung der Base Salzsäuregas einleitete. Das Chloroplatinat, $3H_2PtCl_6, 2(NH_2.C_6H_4)_3AsO$, stellte eine amorphe, gelbe, in Wasser wenig, in Salzsäure unlösliche Substanz dar. Weiter wurden erhalten Triacetamino-triphenylarsinoxyd, $(C_2H_3O.NH.C_6H_4)_3AsO$, graues Pulver, das bei 120° dunkel wird und sich bei 140—150° unscharf zersetzt, und Tribenzoylamino-triphenylarsinoxyd, $(C_6H_5.CO.NHC_6H_4)_3AsO$, hellbraunes Pulver, Sm. unscharf bei 130—140°.

γ) Mit Sulfogruppen.

Erhitzt man Triphenylarsin (2 g) mit Schwefelsäure (20 g), so erfolgt zunächst Oxydation zum Triphenylarsinoxyd, weiterhin treten drei Sulfogruppen ein. Die gebildete Triphenylarsinoxyd-trisulfosäure kann als Bariumsalz $[OAs(C_6H_4SO_3)_3]_2Ba_3$ isoliert werden. Letzteres stellt ein weißes oder weißrötliches, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser leicht löslich ist [Michaelis, A. 321, 186].

3) Mit Carboxylgruppen.

Unterwirft man solche tertiären Arsine, deren aromatische Kerne aliphatische Seitenketten aufweisen, der Oxydation, so erfolgt die Einwirkung zunächst am Arsenatom; unter Anlagerung von 1 Atom Sauerstoff wird das entsprechende **Arsinoxyd** gebildet. Bei fortgesetzter Digestion werden dann auch die aliphatischen Seitenketten angegriffen und zu Carboxyl oxydiert, wodurch **Carbonsäuren der Arsinoxyde** entstehen. Der letztere Vorgang verläuft **stufenweise**; durch passende Wahl der Bedingungen kann man daher sowohl erreichen, daß nur **ein Teil** der Seitenketten oxydiert wird („partielle Oxydation"), als auch daß **sämtliche** Seitenketten in Carboxyl verwandelt werden („totale Oxydation"). Als Oxydationsmittel dient Kaliumpermanganat, mit dem man die betreffenden Arsine in wäßriger Lösung bzw. Suspension digeriert; nach beendeter Reaktion filtriert man vom ausgeschiedenen Braunstein ab und fällt aus dem — nötigenfalls eingeengten — Filtrat die gebildete Carbonsäure durch Zusatz von Mineralsäure aus. Ein Uebelstand bei der Verwendung des Kaliumpermanganats ist, daß die Reaktionsdauer nicht selten trotz Einhaltung einer Temperatur von ca. 50—60° eine sehr lange ist (mehrere Wochen). Schneller gelangt man zum Ziel, wenn man, wo angängig, die Oxydation durch Erhitzen mit **Salpetersäure** (D. 1, 2) im Rohr bewirkt.

Die so erhaltenen Carbonsäuren sind in Wasser im allgemeinen ziemlich wenig löslich; reichlicher lösen sie sich meist in Alkohol, sehr leicht in den Alkalien unter Bildung der entsprechenden wasserlöslichen Salze.

Monocarbonsäuren.

4-Carboxy-phenyl-diäthylarsinoxyd, Diäthylarsinoxydbenzoesäure, $(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_2AsO$. Ueber Derivate dieser Verbindung vgl. S. 200, 201.

4-Carboxy-triphenylarsinoxyd, Diphenylbenzarsinsäure, $(COOH.C_6H_4)(C_6H_5)_2AsO$.

Diphenyl-p-tolylarsin (10 g) wird mit Kaliumpermanganat (18 g) bei 60° oxydiert (Dauer 4—5 Wochen). Das Filtrat vom Braunstein wird fast neutralisiert, auf die Hälfte konzentriert und von Verunreinigungen abfiltriert; auf Zusatz von Salzsäure fällt die Carbonsäure aus. Kristallinische Krusten (aus Alkohol) vom Sm. 253—254°, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und in Alkalien, löslich in einem Ueberschusse von Mineralsäure. Mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung entsteht das entsprechende **Sulfid**. Leitet man gasförmige Salzsäure in die Alkohollösung, so wird die Carboxylgruppe verestert und gleichzeitig der Oxydsauerstoff gegen 2 Atome

Chlor ausgetauscht; es wird also der **Aethylester des 4-Carboxytriphenylarsindichlorids** (s. d.) gebildet.

Diphenylbenzarsinsaures Barium, $[(C_6H_5)_2AsO(C_6H_4COO)]_2Ba$, weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver. — **Silbersalz**, $(C_6H_5)_2AsO(C_6H_4COOAg)$, pulverförmiger, lichtempfindlicher Niederschlag [Michaelis, A. 321, 190].

4-Carboxy-4'-methyl-triphenyl-arsinoxyd, Tolyldiphenylarsinoxyd-carbonsäure, Phenyltolylbenzarsinsäure,

$$(CO_2H.C_6H_4)(CH_3.C_6H_4)(C_6H_5)AsO.$$

Darstellung durch „partielle Oxydation" von Phenyl-di-p-tolylarsin (10 g) mit Kaliumpermanganat (12,6) bei 50—60° (Dauer ca. 3 Wochen). Das Reaktionsprodukt ist verunreinigt mit durch totale Oxydation entstandener Dicarbonsäure. Man trennt mittels kalten, absoluten Alkohol, der nur die Monocarbonsäure löst. Die Substanz schmilzt nicht bis 300°; in Wasser, Aether und Benzol ist sie unlöslich. Mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung entsteht der **Aethylester des 4-Carboxy-4'-methyl-triphenyl-arsindichlorids** (s. d.).

Das **Silbersalz**, $(C_6H_5)(C_7H_7)AsO(C_6H_4COOAg)$, kristallisiert aus Wasser in feinen, leicht bräunlich werdenden Nadeln aus [M., A. 321, 196].

Dicarbonsäuren.

4,4'-Dicarboxy-triphenylarsinoxyd, Triphenylarsinoxyddicarbonsäure, Phenyldibenzarsinsäure, $(CO_2H.C_6H_4)_2(C_6H_5)AsO$.

Phenyl-di-p-tolylarsin (10 g) wird der **totalen Oxydation** mit Kaliumpermanganat (22 g) unter Zusatz von etwas Kalilauge unterworfen. Die Reaktion beansprucht bei 50—60° 3 Wochen. Das Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet dann ein weißes kristallinisches Pulver, das bis 300° nicht schmilzt, in Wasser, Aether, Chloroform unlöslich ist, sich aber in heißem Alkohol und Eisessig, sowie in Alkalien löst. Mit Salzsäuregas in alkoholischer Suspension entsteht der **Diäthylester** des 4,4'-Dicarboxy-triphenylarsindichlorids (s. d.).

Saures Bariumsalz, $[C_6H_5AsO(C_6H_4.COOH)(C_6H_4COO)]_2Ba$, kleine, weiße, in Wasser leicht lösliche Kristalle. — **Silbersalz**, $C_6H_5AsO(C_6H_4COOAg)_2$, weißes kristallinisches Pulver. — **Kupfersalz**, $C_6H_5AsO(C_6H_4COO)_2Cu + H_2O$, schön blaues Pulver, das bei 105° sein Kristallwasser verliert [M., A. 321, 196].

Dicarboxy-dimethyl-triphenylarsinoxyd, Phenylditolyl-arsinoxyddicarbonsäure, $(CH_3.C_6H_3.CO_2H)_2(C_6H_5)AsO$. Man unterwirft Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin der partiellen Oxydation, indem man mit der **berechneten** Menge Salpetersäure (D. 1,2) im Rohr auf 110—170° erhitzt. Das Produkt bildet, aus Alkohol umkristallisiert, ein schwach gelbgefärbtes Pulver, das bei ca. 126° schmilzt und in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich ist [M., A. 321, 226].

Dicarboxy-tetramethyl-triphenylarsinoxyd, Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure,

$$C_6H_5\overset{}{\underset{\displaystyle \| \atop O}{As}}\left(C_6H_2<{(CH_3)_2 \atop COOH}\right)_2.$$

Man unterwirft Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsin der partiellen Oxydation, indem man 9 g des Arsins mit 4,7 g Salpetersäure (D. 1,2) während 12 Stunden im Rohr

auf 120—130° erhitzt. Das Produkt wird durch mehrfaches Umfällen aus Ammoniaklösung mit Salzsäure und darauffolgendes Umkristallisieren aus Alkohol unter Wasserzusatz gereinigt. Schwach gelb gefärbtes Pulver, das bei 199° schmilzt und in Alkohol sehr leicht, in Wasser, Aether, Benzol etc. nicht löslich ist [M., A. 321, 233].

Tricarbonsäuren.

4,4',4''-Tricarboxy-triphenylarsinhydroxyd, Tribenzarsinsäure, $(CO_2H.C_6H_4)_3As(OH)_2$.

Darstellung durch totale Oxydation von Tri-p-tolylarsin mit alkalischer Permanganatlösung. Das Filtrat vom Braunstein wird zunächst konzentriert und darauf durch Salzsäure die Tribenzarsinsäure als voluminöser, weißer Niederschlag gefällt, der zu einem kaum kristallinisch erscheinenden Pulver eintrocknet. Durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man die Säure in kristallinischen Krusten; aus Aether, in dem sie beim Erhitzen etwas löslich ist, scheidet sie sich in kleinen, körnigen Kristallen aus. Beim Erhitzen verliert die Substanz Wasser, ohne zu schmelzen, erst in höherer Temperatur wird sie bei beginnender Zersetzung flüssig. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht **Arsentribenzoesäure**, $As.(C_6H_4COOH)_3$ (s. d.).

Tribenzarsinsaures Kalium, $OAs(C_6H_4COOK)_3$, kristallinische, leicht wasserlösliche Krusten aus Alkohol. — **Calciumsalz,** wird aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol als flockiger Niederschlag gefällt, der zwischen 1 und 2 Mol. Wasser enthält; nach dem Trocknen bei 150° besitzt er die Zusammensetzung:

$$[OAs(C_6H_4COO)_3]_2Ca_3.$$

Dem **Silbersalz** scheint die Constitution $(OH)(OAg)As(C_6H_4COOAg)_2$ zuzukommen [La Coste, A. 208, 23].

Tetra- und Polycarbonsäuren.

2,4,2',4'-Tetracarboxy-triphenylarsinoxyd, Phenylarsinoxyddiphenyltetracarbonsäure,

$$C_6H_5.\underset{O}{As}:[C_6H_3(CO_2H)_2]_2.$$

Man unterwirft Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl-)arsin der totalen Oxydation, indem man mit der berechneten Menge Salpetersäure (D. 1,2) im Rohr auf 110—170° erhitzt. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 218°. Die Säure ist in heißem Alkohol wie in heißem Wasser ziemlich leicht löslich; sie verbraucht bei der Titration vier Moleküle Natron, ist also vierbasisch [Michaelis, A. 321, 226].

Tetracarboxy-dimethyl-triphenyl-arsinoxyd, Phenylditolylarsinoxyd-tetracarbonsäure,

$$C_6H_5.\underset{O}{As}:[C_6H_2(CH_3)(COOH)_2]_2.$$

Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl-)arsin (2 g) wird partiell oxydiert, indem man mit Salpetersäure (3,65 g vom spez. Gew. 1,2) im Rohr 12 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Produkt schmilzt bei 215° [M., A. 321, 226].

Anhydrid des 2,4,5,2',4',5'-Hexacarboxy-triphenyl-arsinoxyds (der Phenyl-arsinoxyd-diphenylhexacarbonsäure),

$$O:As\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2(CO_2H)_2\\C_6H_2{<}^{(CO_2H)_2}_{CO}\end{cases}-O-\begin{cases}C_6H_5\\(HO_2C)_2C_6H_2\\(HO_2C)_2{>}C_6H_2\\CO\end{cases}As:O.$$

Man unterwirft Phenyldi-(2, 4, 5-trimethylphenyl-)arsin der totalen Oxydation, indem man je 2 g mit 16 g Salpetersäure (D. 1,2) im Rohr 18 Stunden auf 110—150° erhitzt. Die in weißen, harten Kristallen abgeschiedene Säure wird mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Smp. 275°. Die obige Konstitutionsformel wird wahrscheinlich gemacht durch die Zusammensetzung des Silbersalzes, $C_{48}H_{18}O_{25}As_2Ag_{10}$, sowie des Aethylesters. Dieser, durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure erhalten, kristallisiert in seideglänzenden Nadeln vom Smp. 198°, die chlorfrei sind und sich in verdünntem Alkali nur bei längerem Erhitzen oder Stehen lösen. Die Zusammensetzung entspricht der eines Dekaäthylesters des oben formulierten Anhydrids [M., A. 321, 234—235].

c) Tertiäre Arsinoxyde mit komplizierterem Ringsystem.

Tricampfer-arsinhydroxyd, $(C_{10}H_{15}O)_3As(OH)_2$. Bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf Natriumcampfer in Toluol entsteht **Dicampferarsinsäure** (s. d.), daneben **Tricampferarsinhydroxyd**. Man extrahiert mit wäßriger Natronlauge und fällt mit Mineralsäure. Der Niederschlag wird mehrmals mit wenig Benzol ausgezogen, wobei Dicampferarsinsäure zurückbleibt. Die Extrakte liefern zunächst noch eine kleine Menge dieser sekundären Verbindung. Die braune Mutterlauge wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und zur Kristallisation eingeengt (Tierkohle). Die Kristalle sind dicampferarsinsaures Natrium; aus dem Filtrat fällt Säure die rohe **tertiäre** Verbindung, die durch Wiederholung des Extrahierens mit Benzol und der Behandlung mit Natronlauge weiter gereinigt wird. Es resultiert schließlich eine braune, amorphe Masse, die bei 110° erweicht und unscharf bei ca. 180° schmilzt. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig. In Natronlauge löst sie sich unter Bildung eines leicht löslichen **Salzes** auf. Das **Silbersalz**, $(C_{10}H_{15}O)_3As(OAg)_2$, wird durch Fällen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als grauweißer Niederschlag erhalten. Erhitzt man Tricampferarsinhydroxyd mit überschüssiger, wäßriger Natronlauge auf 130—140°, so wird es in Campfer und Arsensäure gespalten [**Morgan, Micklethwait**, Soc. 95, 1476].

4. Tertiäre Arsinsulfide.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Tertiäre Arsinsulfide, R_3AsS, können aus den tertiären Arsinen durch Einwirkung von **Schwefel** erhalten werden, indem man

die Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel erhitzt oder auch zusammenschmilzt; bisweilen führt auch Digerieren des Arsins mit (mehrfach) Schwefelammonium zum Ziel. Andererseits kann man auch von den tertiären Arsinverbindungen mit fünfwertigem Arsen ausgehen; behandelt man diese nämlich in einem Lösungsmittel (meist Alkohol) mit Schwefelwasserstoff (oder auch Schwefelammonium), so werden ebenfalls Sulfide gebildet:

$$\underset{\text{(Oxychlorid)}}{R_3As(OH)Cl} + H_2S \rightarrow R_3AsS + H_2O + HCl.$$

$$\underset{\text{(Hydroxyd)}}{R_3As(OH)_2} + H_2S \rightarrow R_3AsS + 2H_2O.$$

$$\underset{\text{Oxyd}}{R_3AsO} + H_2S \rightarrow R_3AsS + H_2O.$$

Welches Verfahren einzuschlagen ist, läßt sich nur von Fall zu Fall entscheiden. Es sei bemerkt, daß von gewissen Arsinverbindungen die entsprechenden Sulfide in keiner Weise erhalten werden konnten [vgl. Michaelis, A. 321, 225, 229, 240, 242, 246].

Triphenylarsinsulfid, $(C_6H_5)_3AsS$, bildet sich bei längerem Kochen von Triphenylarsin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, oder leichter beim Verschmelzen der Komponenten als gelblichweiße, kristallinische Masse, die aus Alkohol umkristallisiert wird. Dieses Produkt enthält jedoch, selbst wenn man es mit kaltem Aether nachwäscht, meist noch unverändertes Arsin. Reines Sulfid wird erhalten, wenn man Triphenylarsindichlorid mit gelbem Schwefelammonium kocht, nach vollzogener Umsetzung mit verdünnter Salzsäure fällt und den ausgewaschenen Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Es resultieren so feine, seideglänzende Nadeln, die bei 162° schmelzen [La Coste, Michaelis, A. 201, 244]. Auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Triphenylarsinhydroxyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak, führt zu einem reinen Sulfid [Philips, B. 19, 1032]. Triphenylarsinsulfid ist nicht löslich in Wasser, Aether, Schwefelalkalien, Säuren; in kaltem Alkohol löst es sich nur schwer, in siedendem sehr leicht.

Diphenyl-4-methylphenyl-arsinsulfid, $(C_6H_5)_2(C_6H_4 \cdot CH_3)AsS$, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Hydroxydes erhalten und bildet, aus heißem Alkohol umkristallisiert, eine weiße, körnig-kristallinische Masse vom Sm. 135° [Michaelis, A. 321, 199].

Phenyldi-(4-methylphenyl-)arsinsulfid, $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2AsS$, entsteht nur schwierig durch Vereinigung des entsprechenden Arsins mit Schwefel, dagegen sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Phenyldi-p-tolyl-arsinoxyd. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt das Sulfid kristallinisch zurück und wird durch nochmaliges Kristallisieren aus Alkohol gereinigt. Sm. 144° [M., A. 321, 195].

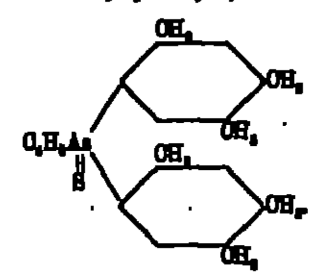
Tri-(4-methylphenyl-)arsinsulfid, $(CH_3.C_6H_4)_3AsS$. Durch Einwirkung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf Tri-p-tolylarsin ist dieses Sulfid nicht rein zu erhalten. Man stellt es am besten dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßrige Lösung des Oxychlorides. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol, die bei 170—171° schmelzen [M., A. 321, 204].

Tri-(3-methylphenyl-)arsinsulfid, $(CH_3.C_6H_4)_3AsS$. Darstellung aus dem Tri-m-tolylarsin und Schwefel unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem. Schöne, silberglänzende Nadeln vom Sm. 186° [M., A. 321, 218].

Tribenzyl-arsinsulfid, $(C_6H_5.CH_2)_3AsS$, entsteht als amorpher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Tribenzyl-arsinoxyd, oder als schweres, fein kristallinisches Pulver, wenn man entsprechende Mengen Arsin und Schwefel längere Zeit in Eisessiglösung erhitzt. Durch Umkristallisieren aus viel kochendem Eisessig erhält man das Sulfid in durchsichtigen, prismatischen Kristallen des rhombischen Systems. Sie schmelzen bei 212—214° [M., Paetow, A. 233, 76].

Tri-(2,4-dimethylphenyl-)arsinsulfid, $[(CH_3)_2C_6H_3]_3AsS$. Darstellung aus dem entsprechenden Arsin und Schwefel. Seideglänzende Prismen vom Sm. 145° [M., A. 321, 221].

Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl-)arsinsulfid,



Diese Verbindung wird ausschließlich durch Erhitzen des entsprechenden Arsins mit alkoholischem Ammoniumpolysulfid im Rohr auf 110° erhalten. Nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol und Aether-Alkohol resultieren durchsichtige Kriställchen vom Sm. 185° [M., A. 321, 233].

Tri-(4-äthylphenyl-)arsinsulfid, $(C_2H_5.C_6H_4)_3S$, schmilzt bei 123° [M., A. 321, 227].

Tri-(4-isopropylphenyl-)arsinsulfid, $[(CH_3)_2CH.C_6H_4]_3AsS$, kann nicht durch Einwirkung von Schwefel auf das Arsin in Schwefelkohlenstoff gewonnen werden, bildet sich aber beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung des Oxydes und scheidet sich beim Erkalten in weißen, seideglänzenden Kristallen aus. Dieselben schmelzen nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 149,5° [M., A. 321, 237].

Tri-(2-naphtyl-)arsinsulfid, $(C_{10}H_7)_3AsS$. Man leitet Schwefelwasserstoff in die stark verdünnte alkoholische Lösung von Tri-β-naphtylarsindibromid[1]. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Sulfid in sehr

[1]) Bemerkenswert ist, daß unter gleichen Umständen in der Reihe des Tri-α-naphtyl-arsins weder aus dem Bromid noch aus dem Hydroxyd ein Sulfid entsteht; vielmehr tritt durch den Schwefelwasserstoff Reduktion zum Arsin ein:

$$(C_{10}H_7)_3As(OH)_2 + H_2S = (C_{10}H_7)_3As + 2H_2O + S$$

[M., A. 321, 246].

kleinen Täfelchen ab, die bei 169° schmelzen. Wird durch Erhitzen mit Quecksilber in Benzollösung unter Bildung von Schwefelquecksilber zu Tri-β-naphtylarsin entschwefelt [M., A. 321, 247].

Tri-(4-phenylbenzol-)arsinsulfid, Tri-(biphenyl-)arsinsulfid, $(C_6H_5 . C_6H_4)_3AsS$. Darstellung aus dem entsprechenden Oxyd, den Halogeniden oder Oxyhalogeniden mittels Schwefelwasserstoff in Alkohollösung. Kristalle aus Benzol vom Sm. 233° [Lettermann, Diss., Rostock 1911, S. 26].

b) Tertiäre Arsinsulfide mit *substituierten* Kohlenwasserstoffresten.

Die hierher gehörigen Verbindungen werden im allgemeinen nach den gleichen Reaktionen erhalten, wie die vorbeschriebenen Sulfide mit Kohlenwasserstoffresten.

Tri-amino-4,4',4''-trimethylphenyl-arsinsulfid, $[NH_2 . C_6H_3CH_3]_3AsS$. Man leitet in die alkoholische Lösung des Triamino-tri-p-tolylarsins zunächst Ammoniak, dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, worauf noch einige Zeit unter Rückfluß erhitzt wird. Beim Stehen scheidet sich dann das Sulfid, verunreinigt mit Schwefel aus, von dem es durch Auswaschen mit heißem Alkohol und Schwefelkohlenstoff befreit wird. Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln nicht löslich, löst sich jedoch als Base in den meisten verdünnten Säuren. Versetzt man eine solche Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt nach einiger Zeit das Sulfat, $3 H_2SO_4 , [(NH_2 . C_6H_3 . CH_3)_3AsS]_2$, als weißer Niederschlag aus; das Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißer, verdünnter Salzsäure [Michaelis, A. 321, 214].

4-Carboxyphenyl-diäthylarsinsulfid, Diäthylarsinsulfidbenzoesäure, $(C_2H_5)_2(C_6H_4 . CO_2H)AsS$, fällt in weißen Nadeln aus, wenn man in die wäßrige Lösung von 4-Carboxyphenyl-diäthylarsin-oxychlorid Schwefelwasserstoff einleitet. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser bildet das Sulfid bis 2 cm lange, farblose, durchsichtige Nadeln vom Sm. 194° [M., A. 320, 303].

4-Carboxy-triphenylarsinsulfid, Diphenylsulfobenzarsinsäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_4 . CO_2H)AsS$. Die Verbindung scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Carboxy-triphenylarsinoxyds zunächst in öligen Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit zu schönen, weißen Kristallen erstarren. Sm. 175° [M., A. 321, 192].

IV. Die quartären Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Zu den quartären Arsoniumhalogeniden der aromatischen Reihe gelangt man durch Einwirkung von Halogenalkyl (meist Jodalkyl) auf die fettaromatischen bzw. rein aromatischen tertiären Arsine [1]):

$$ArR'R''As + AlHlg \rightarrow (ArR'R''Al)AsHlg .$$

[Ar = aromatisches, R', R'' = aromatisches oder aliphatisches, Al = aliphatisches Radikal; Hlg = Halogen].

---

[1]) Einige Arsoniumverbindungen sind auch durch Behandlung des primären Phenylarsins, $C_6H_5AsH_2$, mit Halogenalkyl erhalten worden. Vgl. Dehn, Am. 33, 152.

Die Reaktion vollzieht sich in gewissen Fällen schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, häufig muß man aber einige Zeit (im geschlossenen Rohr) im Wasserbade erhitzen, bisweilen auch höhere Wärmegrade anwenden. Dabei hängt die Leichtigkeit der Vereinigung sowohl von der Art des angewandten Halogenalkyls als auch von der Natur des betreffenden Arsins ab. Jodmethyl reagiert am leichtesten. Mit Jodäthyl vereinigen sich einige wenige Arsine schon gar nicht mehr, die Mehrzahl jedenfalls schwieriger als mit Jodmethyl, während eine dritte Gruppe noch mit Jodpropyl, Jodallyl, Benzylchlorid usw. reagiert.

Wenn Einwirkung stattfindet, resultiert schließlich eine feste, kristallinische Masse des betreffenden Arsoniumhalogenids, welches eventuell nach vorangegangener Entfernung von überschüssigem Halogenalkyl durch Umkristallisieren gereinigt wird. Die Arsoniumjodide lösen sich im allgemeinen in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und kristallisieren gut. Erhitzt man sie im Kohlensäurestrom auf höhere Temperatur, so werden sie rückwärts gespalten in ein tertiäres Arsin und Jodalkyl. Durch Umsetzung mit Silbersalzen kann man aus den Jodiden andere Salze der Arsoniumbasen darstellen. Die Basen selbst gewinnt man durch Behandlung der Halogenide (meist der Jodide) in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd. Im Filtrat vom Halogensilber befinden sich dann die entsprechenden Arsoniumhydroxyde, (ArR'R''Al)As.OH. Diese reagieren stark alkalisch und ziehen an der Luft energisch Kohlensäure an; manche kristallisieren, andere sind bisher nur in Form von Syrupen bekannt. In der Hitze zerfallen sie in tertiäres Arsin und z. B. Methylalkohol (bei Anwesenheit einer Methylgruppe):

$$(C_6H_5)_3(CH_3)As.OH \rightarrow (C_6H_5)_3As + CH_3.OH.$$

Durch Einwirkung von Säuren auf die Hydroxyde lassen sich beliebige Salze der Arsoniumbasen darstellen. So erhält man z. B. durch Neutralisieren mit Salzsäure die Chloride. Diese kristallisieren nicht immer gut, vereinigen sich jedoch mit Platinchlorid zu wohlcharakterisierten, normal zusammengesetzten Chloroplatinaten, $[(ArR'R''Al)As]_2PtCl_6$.

Asymmetrische Arsoniumverbindungen, also solche, in denen das Arsenatom mit fünf verschiedenen Radikalen verbunden ist, sind bekannt. Sie haben sich aber, entsprechend dem Verhalten der Phosphoniumverbindungen, nicht in die optisch aktiven Komponenten zerlegen lassen. Die Salze mit optisch aktiven Säuren zeigten vielmehr ein molekulares Drehungsvermögen, das praktisch dem des Säureions gleich war [Winmill, Soc. 101, 718 bis 725].

Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid, $(CH_3)_3C_6H_5AsJ$. Darstellung durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyl-dimethylarsin und Umkristallisieren aus schwach alkalischer, alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln vom Sm. 244°, die ziemlich leicht löslich sind in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Aether. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom tritt Spaltung in Jodmethyl und Phenyl-dimethylarsin ein [Michaelis, Link, A. 207, 205]. Nimmt man jedoch das Erhitzen im geschlossenen Gefäß vor, so wird selbst nach 10stündigem Digerieren bei 400° die unveränderte Verbindung zurückerhalten [Winmill Soc. 101, 719; als Sm. wird in dieser Arbeit 248° angegeben]. Nach Dehn [Am. 33, 152] entsteht Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid auch durch Erhitzen von Phenylarsin, $C_6H_5AsH_2$, mit überschüssigem Jodmethyl.

Trimethyl-phenyl-arsoniumchlorid, $(CH_3)_3C_6H_5AsCl$, wird in Lösung erhalten, wenn man die durch Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd erhaltene Base mit Salzsäure neutralisiert. Versetzt man die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid, so fällt das Chloroplatinat, $[(CH_3)_3C_6H_5As]_2PtCl_6$, als gelber, käsiger Niederschlag aus. Derselbe löst sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten in schönen, roten Lamellen wieder aus, die bei 219° unter Zersetzung schmelzen [M., L., A. 207, 206].

Methyl-diäthyl-phenyl-arsoniumjodid, $CH_3(C_2H_5)_2C_6H_5AsJ$, entsteht durch Vereinigung von Jodmethyl mit Phenyl-diäthylarsin bei gewöhnlicher Temperatur und kristallisiert aus Alkohol-Aether in Prismen vom Sm. 122°. Das entsprechende Chlorid bildet ein Oel; dagegen kristallisiert das Chloroplatinat leicht aus wäßriger Lösung und schmilzt bei 190° [M., A. 320, 296].

Triäthyl-phenyl-arsoniumjodid, $(C_2H_5)_3C_6H_5AsJ$. Jodäthyl vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leicht beim Erhitzen im Rohr auf 100°, mit Phenyl-diäthylarsin zu festem Arsoniumjodid, das aus Wasser in derben Nadeln von intensiv bitterem Geschmack kristallisiert. Sm. 112—113°. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom erfolgt Rückwärtsspaltung in Phenyl-diäthyl-arsin und Jodäthyl [La Coste, M., A. 201, 213]. Das Jodid wird auch erhalten durch Erhitzen von Phenylarsin mit überschüssigem Jodäthyl auf 120° [Dehn, Am. 33, 159].

Triäthyl-phenyl-arsoniumjodid-dichlorid, $(C_2H_5)_3C_6H_5AsJ.Cl_2$, scheidet sich beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des Jodids zunächst als dunkles Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt und in glänzende, dunkelgelbe Kristalle vom Sm. 70° übergeht [M., A. 320, 296]. — **Triäthyl-phenyl-arsoniumhydroxyd**, $(C_2H_5)_3C_6H_5As.OH$, entsteht durch Umsetzen des Jodids in wäßriger Lösung mit Silberoxyd und wird durch Eindampfen des Filtrates vom Jodsilber als Syrup erhalten, der stark alkalisch reagiert [La Coste, M., A. 201, 214]. — **Triäthyl-phenyl-arsoniumchlorid**, $(C_2H_5)_3C_6H_5AsCl$. Man setzt das Jodid mit frisch gefälltem Chlorsilber um oder, was vorzuziehen, man neutralisiert die wäßrige Lösung des vorbeschriebenen Hydroxyds mit Salzsäure. Das Chlorid konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Mit Platinchlorid liefert es einen aus goldgelben Kristallblättchen bestehenden Niederschlag des Chloroplatinats,

$$[(C_2H_5)_3C_6H_5As]_2PtCl_6$$

[loc. cit.].

Phenyl-äthyl-n-propyl-allyl-arsoniumbromid,

$$C_6H_5(C_2H_5)(C_3H_7)(C_3H_5)AsBr,$$

wird durch ca. 24stündiges Digerieren von Phenyl-äthyl-n-propylarsin mit Allylbromid erhalten. Kristallisiert aus Aceton in farblosen Tafeln, die bei 86° schmelzen. Das entsprechende d-α-Bromcampher-π-sulfonat,

$$C_6H_5(C_2H_5)(C_3H_7)(C_3H_5)As.O_3S.C_{10}H_{14}BrO,$$

kristallisiert leicht aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 123°; sein molekulares Drehungsvermögen ist praktisch gleich demjenigen des Säureions [Winmill, Soc. 101, 722].

Triisoamyl-phenyl-arsoniumjodid, $(C_5H_{11})_3C_6H_5AsJ$, wurde durch Einwirkung von Isoamyljodid auf Phenylarsin erhalten. Weiße Kristalle, Sm. 163° [Dehn, Am. 33, 156].

Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsJ$. Jodmethyl wirkt schon in der Kälte lebhaft auf Diphenyl-methylarsin ein; zur Vollendung der Reaktion genügt gelindes Erwärmen. Die erstarrte, kristallinische Masse wird in Alkohol gelöst und durch Aetherzusatz zur Kristallisation gebracht. Weiße, spießige Kristalle von bitterem Geschmack, schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, von ähnlicher Löslichkeit in Alkohol, unlöslich in Aether; Sm. 190°. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom erfolgt Spaltung in Jodmethyl und Diphenyl-methylarsin [Michaelis, Link, A. 207, 204]. — **Dimethyl-diphenyl-arsoniumchlorid**, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsCl$. Man stellt aus dem Jodid mittels Silberoxyd eine Lösung der Base her und neutralisiert mit Salzsäure. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt das Chloroplatinat $[(CH_3)_2(C_6H_5)_2As]_2PtCl_6$ als gelber, flockiger Niederschlag, der sich beim gelinden Erwärmen leicht auflöst und beim Erkalten in flachen, rotgelben Nadeln wieder herauskommt; Sm. 219° unter Zersetzung [M., L., A. 207, 205].

Methyl-äthyl-diphenyl-arsoniumjodid, $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2AsJ$. Entsteht bei Wasserbadtemperatur sowohl durch Vereinigung von Diphenyl-äthylarsin mit Jodmethyl, als auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Diphenyl-methyl-arsin[1]). Kristalle des rhombischen Systems von bitterem Geschmack, Sm. 170°. Beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre erfolgt Spaltung in Diphenyl-methylarsin und Jodäthyl [M., L., A. 207, 196 u. 200]. — **Methyl-äthyl-diphenyl-arsonium-hydroxyd**, $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2As.OH$. Darstellung durch Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd und Eindunsten des Filtrats vom Jodsilber; syrupdicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack, reagiert stark alkalisch und zieht an der Luft begierig Kohlensäure an [M., L., A. 207, 196 u. 202]. — **Methyl-äthyl-diphenyl-arsoniumchlorid** resultiert durch Neutralisation der vorbeschriebenen Base mit Salzsäure. Das Chloroplatinat, $[(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2As]_2PtCl_6$, bildet gelbrote bis rote Kristallnadeln und schmilzt bei 214° unter Zersetzung [M., L., A. 207, 198 u. 202]. — **Methyl-äthyl-diphenyl-arsoniumpikrat**,

$$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2As.O.C_6H_2(NO_2)_3,$$

aus dem Hydroxyd mit wäßriger Pikrinsäurelösung dargestellt, kristallisiert in dünnen, gelben Nadeln, die bei 95° schmelzen [M., L., A. 207, 199 u. 202].

Diäthyl-diphenyl-arsoniumjodid, $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2AsJ$. Man erwärmt Diphenyl-äthylarsin mit Jodäthyl im Rohr auf 100°. Weiße, flache Nadeln aus heißem Wasser, die bei 164° schmelzen [La Coste, M., A. 201, 236]. — **Diäthyl-diphenyl-arsoniumchlorid**. Eine Lösung entsteht durch Neutralisieren der aus dem Jodid

---

[1]) In der Tatsache, daß auf beiden Wegen die nämliche Substanz erhalten wird, liegt ein Beweis für die Fünfwertigkeit des Arsens in den Arsoniumverbindungen [vgl. loc. cit.].

mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten Base mit Salzsäure; aus dieser Flüssigkeit fällt Platinchlorid das **Chloroplatinat**, $[(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2As]_2PtCl_6$, als gelben Niederschlag [La Coste, M., A. 321, 236].

Methyl-triphenyl-arsoniumjodid, $(CH_3)(C_6H_5)_3AsJ$. Man erwärmt Triphenylarsin mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluß, bis die ganze Masse fest geworden ist. Gelblich gefärbte Blättchen aus Alkohol, feine, weiße, federförmig gruppierte Nadeln aus Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser, nicht in kaltem Wasser und in Aether; Sm. 176° [Michaelis, A. 321, 166]. — **Methyl-triphenyl-arsoniumjodid-dichlorid**, $(CH_3)(C_6H_5)_3AsJ.Cl_2$, scheidet sich als gelbe, kristallinische Masse ab, wenn man in die Eisessiglösung des Jodids Chlor einleitet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man intensiv gelbe Blättchen vom Sm. 144°. Die Substanz entsteht auch durch Einwirkung von Natriumhypochlorid und Salzsäure auf das Arsoniumjodid oder aus dem Chlorid mit Chlorjod [M., A. 321, 167].

Methyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd, $(CH_3)(C_6H_5)_3As.OH$. Man schüttelt das Jodid, am besten in alkoholischer Lösung, mit feuchtem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Die Base scheidet sich dann in durchsichtigen, lang prismatischen Kristallen ab, die bei 195—196° schmelzen. Bei längerem Erwärmen auf 100° zerfällt die Verbindung in Triphenylarsin und Methylalkohol:

$$(CH_3)(C_6H_5)_3As.OH \rightarrow (C_6H_5)_3As + CH_3OH.$$

Läßt man die Lösung des Hydroxydes an der Luft verdunsten, so zieht die Base energisch Kohlensäure an und es hinterbleiben große wasserhelle Tafeln des **Bikarbonates**, $(CH_3)(C_6H_5)_3As.HCO_3 + H_2O$ [M., A. 321, 167—168]. — **Methyl-triphenyl-arsoniumchlorid**, $(CH_3)(C_6H_5)_3AsCl$, wird entweder durch Neutralisieren einer Lösung des Hydroxydes mit Salzsäure oder durch Umsetzung des Jodides mit Chlorsilber erhalten. Weiße Nadeln aus Alkohol-Aether, die bei 121° schmelzen. Das **Chloroplatinat**, $[(CH_3)(C_6H_5)_3As]_2PtCl_6$, kristallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelbroten Nadeln vom Sm. 224—225° [M., A. 321, 168—169]. — **Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat**, $(CH_3)(C_6H_5)_3As.NO_3$, durch Eindampfen der Base mit Salpetersäure erhalten, kristallisiert aus Alkohol-Aether in langen Nadeln [M., A. 321, 169].

Aethyl-triphenylarsoniumjodid, $(C_2H_5)(C_6H_5)_3AsJ$. Man erhitzt Triphenylarsin mit Jodäthyl längere Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Die Reaktion geht langsamer und weniger vollständig vor sich als bei Anwendung von Jodmethyl. Feine, glänzende Kristallnädelchen aus Alkohol-Aether, Sm. 158° [M., A. 321, 170]. — **Aethyl-triphenyl-arsoniumchlorid** vereinigt sich mit Platinchlorid zu dem gut kristallisierenden **Chloroplatinat**, $[(C_2H_5)(C_6H_5)_3As]_2PtCl_6$, das bei 221° schmilzt [M., A. 321, 170].

Weitere, homologe Arsoniumverbindungen siehe Tabelle 19, S. 220—225.

b) Quartäre Arsoniumverbindungen mit *substituierten* Kohlenwasserstoffresten.

α) *Halogenierte* Arsoniumverbindungen.

Läßt man Methylenjodid auf ein tertiäres Arsin einwirken, so entsteht ein quartäres Arsoniumjodid, das in der Methylgruppe monojodiert ist:

$$CH_2J_2 + ArR'R''As = (CH_2J)ArR'R''AsJ$$

[Ar = aromatisches, R'R'' = aromatisches oder aliphatisches Radikal].

Jodmethyl-diäthyl-phenyl-arsoniumjodid, $(CH_2J)(C_2H_5)_2C_6H_5AsJ$. Die Vereinigung von Methylenjodid mit Phenyl-diäthylarsin erfolgt schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Man wäscht die beim Erkalten kristallinisch erstarrte Masse mit wasserfreiem Äther und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um. Nadeln vom Sm. 178° [Michaelis, A. 320, 297].

Jodmethyl-triphenyl-arsoniumjodid, $(CH_2J)(C_6H_5)_3AsJ$. Darstellung durch Vereinigung von Triphenylarsin (15 g) mit Methylenjodid (17 g) bei 120°. Silberglänzende, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Sm. 227°. Beim Erhitzen mit Chlorsilber (in alkoholischer Lösung) wird nur das am Arsen haftende Jod in Reaktion gezogen und durch Chlor ersetzt, während mit Silberoxyd beide Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt werden. — Mit Chlor in heißer Eisessiglösung entsteht **Chlormethyl-triphenylarsonium-jodid-dichlorid**, $(CH_2Cl)(C_6H_5)_3AsJ.Cl_2$, das aus Alkohol in intensiv gelben Kristallen vom Sm. 188° erhalten wird. Heiße Natronlauge spaltet diesen Körper in Triphenylarsinhydroxyd und eine chloroformartige Substanz ($CHCl_2J$?). — **Jodmethyl-triphenylarsonium-chlorid**,

$(CH_2J)(C_6H_5)_3AsCl$,

aus dem Jodid mit Chlorsilber dargestellt, kristallisiert aus Alkohol-Äther in glänzenden Nadeln vom Sm. 208° [M., A. 321, 171—172].

Jodmethyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumjodid, $(CH_2J)(C_7H_7)_3AsJ$. Darstellung aus Methylenjodid und Tri-*p*-tolylarsin. Wasserhelle Kristalle aus Alkohol vom Sm. 215° [M., A. 321, 205].

β, γ-Dibrompropyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumbromid,

$(CH_2Br.CHBr.CH_2)(CH_3.C_6H_4)_3AsBr$,

kann durch Anlagerung von Brom an **Allyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumbromid** erhalten werden. Schmilzt bei 112° [M., A. 321, 206].

Dimethyl-phenyl-ω-chlorbenzyl-arsoniumchlorid,

$(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_4.CHCl)AsCl$,

bildet sich beim Erwärmen von Phenyl-dimethylarsin mit überschüssigem Benzalchlorid. Löst man das Produkt in Wasser, so wird das ω-ständige Chloratom durch Hydroxyl ersetzt [Holle, B. 25, 1631].

β) Arsoniumverbindungen mit *Nitro*gruppen.

Methyl-trinitrotriphenyl-arsoniumnitrat, $CH_3(NO_2.C_6H_4)_3AsNO_3$, wird erhalten, wenn man Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat oder -chlorid der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure unterwirft. Gelbes Pulver vom Sm. 195°, unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, in Chloroform und in Eisessig; verpufft bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung [Michaelis, A. 321, 169].

γ) Arsoniumverbindungen mit *Amino*gruppen.

Methyl-hexamethyltriamino-tri-*p*-tolyl-arsoniumjodid,

$(CH_3)[(CH_3)_2N.C_6H_3.CH_3]_3AsJ$.

Man stellt es dar durch Erhitzen von Triamino-tri-*p*-tolylarsin mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluß. Es bildet ein weißes Pulver und schmilzt unscharf bei 188°. Eine Spaltung des Jodids bzw. des entsprechenden Hydroxyds in tertiäres Arsin (Hexamethyl-triamino-tritolylarsin) und Jodmethyl bzw. Methylalkohol läßt sich nicht bewerkstelligen [Michaelis, A. 321, 215].

δ) Arsoniumverbindungen mit *Oxy*gruppen.

Oxymethyl-triphenyl-arsonium-hydroxyd, $(CH_2OH)(C_6H_5)_3As.OH$. Man schüttelt eine Lösung von **Jodmethyl-triphenyl-arsoniumjodid** mit Silber-

Homologe Arsoniumverbindungen.

Tabelle 19.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Eigenschaften	Literaturangaben
Trimethyl-p-tolyl-arsoniumjodid $(CH_3)_3(C_7H_7)AsJ$ -chloroplatinat	— 225°	Aus p-Tolyl-dimethylarsin und Jodmethyl	Breite, flache Tafeln aus Wasser	Michaelis, A. 320, 304
Methyl-diäthyl-p-tolyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_2H_5)_2(C_7H_7)AsJ$	220°	Durch Erhitzen von p-Tolyl-diäthylarsin mit Jodmethyl	Kleine farblose Kristallblättchen	M., A. 320, 305
Triäthyl-p-tolyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)_3(C_7H_7)AsJ$ -chloroplatinat	230° 210°	Aus p-Tolyl-diäthylarsin und Jodäthyl	Prismatische Kristalle aus Wasser von bitterem Geschmack	Ebenda
Methyl-äthyl-phenyl-p-tolyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)AsJ$ -chloroplatinat	150—151° (148°) 214°	Aus Aethyl-phenyl-p-tolylarsin und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur	Weiße, spitze, monokline Nadeln [1])	M., A. 321, 158
Diäthyl-phenyl-p-tolyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)(C_7H_7)AsJ$	145°	Aus Aethyl-phenyl-p-tolylarsin und Jodäthyl beim Erhitzen im Wasserbade	Lange, spießförmige Nadeln	M., A. 321, 159
Methyl-diphenyl-p-tolyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_5)_2(C_7H_7)AsJ$ -chloroplatinat	183° 209°	Aus Diphenyl-p-tolyl-arsin und Jodmethyl durch Kochen unter Rückfluß	Nadeln, zu Drusen vereinigt	M., A. 321, 189
Aethyl-diphenyl-p-tolyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_6H_5)_2(C_7H_7)AsJ$ -chloroplatinat	Oel 220°	Aus Diphenyl-p-tolylarsin und Jodäthyl	—	Ebenda, S. 190
Methyl-phenyl-di-p-tolyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_7)_2AsJ$ -chloroplatinat	84° 222°	Aus Phenyldi-p-tolylarsin und Jodmethyl am Rückflußkühler	Nadeln, färben sich am Licht leicht gelb	Ebenda, S. 195

Aethyl-phenyl-di-p-tolyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)_2AsJ$	195°	Aus Diphenyl-p-tolylarsin und Jodäthyl	Scheidet sich leicht ölig aus	„ S. 198
Methyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_7H_7)_3AsJ$ -chlorid -chloroplatinat	181° Oelig	Aus Tri-m-tolylarsin und Jodmethyl beim Erwärmen im Wasserbade	Rhombische Prismen oder Tafeln	„ S. 218
Aethyltri-m-tolyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_7H_7)_3AsJ$	190°	—	Trikline Kristalle aus verdünntem Alkohol	„ S. 219
n-Propyltri-m-tolyl-arsoniumjodid $(C_3H_7)(C_7H_7)_3AsJ$	148°	Aus Tri-m-tolyl-arsin und n-Propyljodid bei gewöhnlicher Temperatur	Nadeln aus verdünntem Alkohol	Ebenda
Isopropyltri-m-tolylarsoniumjodid	162°	Analog der n-Propylverbindung	—	„ S. 220
Methyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_7H_7)_3AsJ$ -jodidchlorid -chlorid -chloroplatinat	179° 146° 87° —	Aus Tri-p-tolyl-arsin und Jodmethyl im Rückflußkühler	—	„ S. 204
Aethyltri-p-tolyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_7H_7)_3AsJ$	198°	Aus Tri-p-tolyl-arsin und Jodäthyl	Farblose Nädelchen aus Wasser	Ebenda, S. 205
Allyltri-p-tolyl-arsoniumbromid $(C_3H_5)(C_7H_7)_3AsBr$	82°	Durch Erhitzen von Tri-p-tolylarsin mit Allylbromid	Große Prismen aus Wasser	Ebenda
Allyltri-p-tolyl-arsoniumjodid $(C_3H_5)(C_7H_7)_3AsJ$ -chlorid -chloroplatinat	141° Oel 225°	Durch Umsetzung des Bromids mit Jodkalium	Prismen aus wäßrigem Alkohol	Ebenda, S. 207
Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-arsoniumjodid[1] $(CH_3)(C_3H_7)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2).AsJ$	138°	Aus Phenyl-äthyl-propyl-arsin und Benzyljodid bei 40—50°	Kristalle aus Essigester	Winmill, Soc. 101, 721

[1]) Die alkoholische Lösung zeigt schwache Drehung der Polarisationsebene.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Eigenschaften	Literaturangaben
Methyl-allyl-phenyl-benzyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)AsJ$	100°	Aus Phenyl-methyl-allylarsin und Benzyljodid bei mehrtägigem Stehen	Kristalle aus Aceton + Alkohol	Winmill, Soc. 101, 724
-d-α-bromcampfer-π-sulfonat	188°	—		—
Aethyl-phenyl-p-tolyl-benzyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)(C_6H_5 \cdot CH_2)AsJ$	130° nicht scharf	—	Rhombische Kristalle	Michaelis, A. 321, 160
Tri-m-tolyl-benzyl-arsoniumchlorid $(C_7H_7)_3(C_6H_5CH_2)AsJ$	103°	Aus Tri-m-tolylarsin und Benzylchlorid bei 30—40°	Kristalle, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser	Ebenda, S. 230
Methyltri-benzyl-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_5 \cdot CH_2)_3AsJ$	148°	Aus Tribenzylarsin und Jodmethyl im Rohr bei 100°	Feine Nadeln oder rhombische Kristalle	Michaelis, Paetow, A. 233, 75.
-chlorid	201°			
-chloroplatinat	178°			
Aethyltri-benzyl-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_6H_5(CH_2)_3AsJ$	148°	Aus Tribenzylarsin und Jodäthyl im Wasserbade	Weiße Blättchen aus Wasser	Ebenda, S. 77
n-Propyltri-benzyl-arsoniumjodid $(C_3H_7)(C_6H_5 \cdot CH_2)_3AsJ$	145—146°	Aus Tribenzyl-arsin und n-Propyljodid bei 100°	Tafelförmige Kristalle	Ebenda
Isopropyltri-benzyl-arsoniumjodid	148°	Analog mittels Isopropyljodid	Kristalle aus Alkohol	
Isoamyltri-benzyl-arsoniumjodid $(C_5H_{11})(C_6H_5 \cdot CH_2)_3AsJ$	148°	Aus Tribenzylarsin und Isoamyljodid im Rohr	Monosymmetrische Kristalle	Ebenda, S. 78

Tetrabenzyl-arsoniumchlorid $(C_6H_5CH_2)_4AsCl + H_2O$ -chloroplatinat -chloraurat Verb. mit $HgCl_2$	160° 198° ca. 130° 176°	Aus Tribenzylarsin und Benzylchlorid bei 170 bis 175°. Aus der Base mit Salzsäure	Trikline Kristalle	Michaelis, Paetow, A. [illegible], S. 78, 79 Mannheim, A. 341, 206 ff., [illegible] Partheil, Amort, Gronover, Ar. 237, 146 ff.
Tetrabenzyl-arsoniumjodid $(C_6H_5.CH_2)_4AsJ$	163°	Aus dem Chlorid mit KJ, aus der Base mit HJ. Durch Kochen von Tribenzylarsinoxyd mit HJ und Phosphor	Derbe Nadeln oder feine Blättchen	Michaelis, Paetow, A. [illegible], 80 u. 70 Mannheim, A. 341, 206
Tetrabenzyl-arsoniumjodid-quecksilberjodid $(C_6H_5.CH_2)_4AsJ, HgJ_2$	168°	Aus den Komponenten. Aus Arsenquecksilber, As_2Hg_3, mit Benzyljodid bei 100° [1])	Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Aceton, Alkohol	Mannheim, A. 341, 207 u. [illegible] Partheil, Ar. 237, 145
Tetrabenzyl-arsonium-trijodid $(C_6H_5.CH_2)_4AsJ_3$	149—150°	Aus dem Arsoniumjodid und Jod in Alkohol	Rote Blättchen aus Alkohol	Michaelis, Paetow, A. [illegible], 81
Tetrabenzyl-arsonium-bromid $(C_6H_5.CH_2)_4AsBr + H_2O$	173°	Aus dem Chlorid mit Bromkalium, aus dem Hydroxyd mit HBr	Verfilzte Nadeln	Ebenda, S. 80
Methyl-phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_5)(C_8H_9)_2AsJ$ -hydroxyd	184° [illegible]	Aus Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin und Jodmethyl	Glänzende, weiße Kristalle	Michaelis, A. 321, 225
Äthyl-phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_6H_5)(C_8H_9)_2AsJ$	157°	Aus Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin und Jodäthyl	—	Ebenda

[1]) Vgl. hierzu S. 30, „Hexaalkyl-diarsoniumverbindungen".

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Eigenschaften	Literaturangaben
Methyltri-(2,4-dimethylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_8H_9)_3AsJ$ -chlorid -chloroplatinat	179° — 245°	Aus Tri-(2,4-dimethyl-phenyl)-arsin und Jod-methyl	Große, glänzende Kristalle	Michaelis, A. 321, 231
Methyltri-(2,5-dimethylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_8H_9)_3AsJ$ -chloroplatinat	178° 250°	Aus Tri-(2,5-dimethyl-phenyl)-arsin und Jod-methyl	Tafelförmige Kristalle	Ebenda, S. 232
Methyl-phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsJ$ -hydroxyd -chlorid -chloroplatinat	179° 151° 192° 255,5°	Aus Phenyldi-(2,4,5-tri-methylphenyl)-arsin und Jodmethyl	—	„ S. 232
Aethyl-phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsJ$	189°	Aus Phenyldi-(2,4,5-tri-methylphenyl)-arsin und Jodäthyl,	Farblose Kristalle	„ S. 233
Methyltri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_9H_{11})_3AsJ$ -chlorid -chloroplatinat	186° 192° 237°	Aus Tri-(2,4,6-trimethyl-phenyl)arsin und Jodmethyl auf dem Wasserbad	Prismen, sehr löslich in Chloroform	„ S. 240

Methyl-tri-(4-äthylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_4 . C_2H_5)_3AsJ$	128°	Aus Tri-(4-äthyl-phenyl)-arsin und Jodmethyl	Schön kristallisiert	Ebenda, S. 297
Methyltri-(4-isopropylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_4 . C_3H_7)_3AsJ$	108°	Aus Tri-(4-isopropyl-phenyl)-arsin u. Jodmethyl	Rosettenförmig angeordnete Kristalle	Ebenda, S. 297
Aethyltri-(4-isopropylphenyl)-arsoniumjodid $(C_2H_5)(C_6H_4 . C_3H_7)_3AsJ$	185°	Aus Tri-(4-isopropylphenyl)-arsin und Jodäthyl	—	Ebenda, S. 298
Methyltri-(tert.-butylphenyl)-arsoniumjodid $(CH_3)(C_6H_4 . C_4H_9)_3AsJ$	Zers. bei 185°	Aus Tri-(tert.-butylphenyl)-arsin und Jodmethyl	Kristalle	Ebenda, S. 242
-hydroxyd $(CH_3)(C_{10}H_{13})_3As . OH + 4H_2O$	186°			
Methyltri-(4-phenylbenzol)arsoniumjodid, Methyltri-(biphenyl)-arsoniumjodid $CH_3(C_6H_4 . C_6H_5)_3AsJ$	185°	Aus Tri-(biphenyl)-arsin und Jodmethyl	Kristallbüschel aus Benzol oder Alkohol	Lettermann, Diss., Rostock 1911, S. 27, 28.
-chlorid	112°			

oxyd, wobei beide Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt werden; beim Eindampfen des Filtrats vom Jodsilber hinterbleibt die Base in Form eines Syrups. — **Oxymethyl-triphenyl-arsonium-chlorid**, $(CH_2OH)(C_6H_5)_3AsCl$, wird durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung der vorbeschriebenen Base und Eindampfen als kristallinische, an der Luft zerfließliche Masse vom Sm. 112° erhalten. Das **Chloroplatinat**, $[(CH_2 . OH)(C_6H_5)_3As]_2PtCl_6$, kristallisiert aus salzsaurem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Sm. 224°. — **Oxymethyl-triphenyl-arsoniumjodid**,

$$(CH_2 . OH)(C_6H_5)_3AsJ,$$

in analoger Weise wie das Chlorid dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in gelben, flachen Nadeln, die bei 171° schmelzen [Michaelis, A. 321, 178].

β-Oxyäthyl-triphenyl-arsoniumchlorid, „salzsaures Triphenylarsencholin", $(CH_2OH . CH_2)(C_6H_5)_3AsCl$, kann durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin mit Triphenylarsin am Rückflußkühler erhalten werden. Farblose Nadeln, die bei 215° schmelzen. Mit Platinchlorid vereinigt sich das Salz zu einem in langen, goldgelben Nadeln kristallisierenden **Chloroplatinat** vom Sm. 225° [M., A. 321, 174].

Dimethyl-phenyl-ω-oxybenzyl-arsonium-chloroplatinat,

$$[(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_4 . CH_2 . OH)As]_2PtCl_6,$$

fällt als tiefgelber Niederschlag aus bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des entsprechenden ω-Chlorbenzyl-arsoniumchlorids (s. d.) in Wasser [Holle, B. 25, 1691].

c) Arsoniumverbindungen mit *Carboxyl*-gruppen, Arsenbetaine.

Zu diesen Substanzen kann man auf verschiedene Weise gelangen:

1. man behandelt **Arsoniumverbindungen** der Toluol-reihe oder der höheren Reihen mit Kaliumpermanganat; dabei werden die an den Arylen befindlichen aliphatischen Seitenketten zu Carboxylen oxydiert;

2. man vereinigt **carboxylierte, tertiäre Arsine** mit Halogenalkylen;

3. man vereinigt **tertiäre Arsine** mit **Chloressigsäure**.

Bemerkenswert ist, daß aus den carboxylierten Arsoniumhalogeniden das Halogen schon durch **Alkali** herausgenommen wird; dabei entstehen die entsprechenden Arsoniumhydroxyde oder deren **innere Anhydride**, die eine **betainartige Konstitution** besitzen:

$$(C_6H_5)_3As{<}^{C_6H_4 . COOH}_{OH} - H_2O \rightarrow (C_6H_5)_3As{<}^{C_6H_4}_{O}{>}CO.$$

In Säuren lösen sich diese Betaine zu normal konstituierten, carboxylierten Arsoniumsalzen auf:

$$(C_6H_5)_3As{<}^{C_6H_4}_{O}{>}CO + XH = (C_6H_5)_3As{<}^{C_6H_4 . COOH}_{X}.$$

Die carboxylierten Arsoniumchloride („salzsauren Arsenbetaine") reagieren mit Platinchlorid, sowie mit Goldchlorid analog den Arsoniumchloriden mit Kohlenwasserstoffresten.

4-Carboxyphenyl-triäthyl-arsoniumchlorid, salzsaures Triäthylarsenbenzbetain, $(CO_2H.C_6H_4)(C_2H_5)_3AsCl$.

Man löst p-Tolyl-triäthylarsoniumchlorid in Wasser und unterwirft es unter Zusatz von etwas Alkali der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat. Die Reaktion nimmt bei 50° 8—10 Tage in Anspruch. Ist schließlich Entfärbung eingetreten, so filtriert man, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, dampft zur Trockne und entzieht dem Rückstand das salzsaure Betain durch absoluten Alkohol. Es bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine strahlig-kristallinische Masse, die äußerst hygroskopisch ist; beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung im Exsiccator hinterbleibt es in langen, dünnen Nadeln [Michaelis, A. 320, 311].

Das Chloroplatinat, $[(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_3As]_2PtCl_6$, bildet kleine, hellgelbe Blättchen vom Sm. 225°. — Das Chloraurat

$$[(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_3As]AuCl_4$$

kristallisiert aus Alkohol in dünnen, gelben Blättchen, aus Wasser in langen, dünnen, goldgelben Nadeln, die bei 163° schmelzen. — Das Pikrat,

$$[(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_3As]O.C_6H_2(NO_2)_3,$$

bildet goldgelbe Blättchen vom Sm. 165°.

Inneres Anhydrid des 4-Carboxyphenyl-triäthyl-arsoniumhydroxyds, Triäthylarsenbenzbetain,

$$(C_2H_5)_3As<^{C_6H_4}_{O}>CO.$$

Man versetzt die Lösung des entsprechenden Arsoniumchlorids mit Natriumkarbonat im Ueberschuß, dampft zur Trockne und extrahiert mit Alkohol. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator hinterbleibt das Betain als kristallinische Masse, mitunter auch in langen, tafelförmigen Kristallen, die äußerst hygroskopisch sind. Das Betain hat einen bitteren Geschmack und bildet mit Alkalien keine Salze. Gegen starke Kalilauge ist es sehr beständig (Unterschied vom Trimethylphosphorbenzbetain); erst durch 20stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird vollständige Spaltung in Triäthylarsinoxyd und Benzoesäure erzielt:

$$(COOH.C_6H_4)(C_2H_5)_3AsCl + 2\,KOH = (C_2H_5)_3AsO + C_6H_5.COOK + KCl + H_2O$$

[ebenda, S. 312—314].

Diesen 4-Carboxyphenyl-*triäthyl*-arsoniumverbindungen entsprechen die 4-Carboxyphenyl-*trimethyl*-arsoniumverbindungen, die in ganz analoger Weise dargestellt werden und, was das Kristallisationsvermögen des freien Betains und seines salzsauren Salzes anbetrifft, den Aethylverbindungen überlegen sind.

4-Carboxyphenyl-trimethyl-arsoniumchlorid, salzsaures Trimethylarsenbenzbetain, $(COOH.C_6H_4)(CH_3)_3AsCl$, kristallisiert aus Wasser in kleinen, weißen Nadelbüscheln, die sich oberhalb 400°, ohne zu schmelzen, zersetzen. — Das Chloroplatinat, $[(COOH.C_6H_4)(CH_3)_3As]_2PtCl_6$, bildet kleine, blaßgelbe Nädelchen vom Sm. 255°. — Chloraurat, $[(COOH.C_6H_4)(CH_3)_3As]AuCl_4$, Nadeln von goldgelber Farbe, Sm. 198° [A. 320, S. 314—315].

Trimethylarsenbenzbetain,

$$(CH_3)_3As<^{C_6H_4}_{O}>CO,$$

kristallisiert mit 2½ Mol H_2O aus wasserhaltigem Alkohol in dünnen, flachen Tafeln, die luftbeständig sind und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. — **4-Carboxyphenyl-trimethylarsoniumbromid**, $(COOH.C_6H_4)(CH_3)_3AsBr$, wird durch Auflösen des freien Betains in wäßriger Bromwasserstoffsäure erhalten und kristallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die sich gegen 270° zersetzen, ohne zu schmelzen. Das **Nitrat**, $(COOH.C_6H_4)(CH_3)_3AsNO_3$, aus dem freien Betain und Salpetersäure erhalten, bildet zarte Blättchen (aus Alkohol) vom Sm. 230°. Ein (saures?) **Sulfat** kristallisiert aus Alkohol in langen dünnen Nadeln [loc. cit. S. 315 bis 316].

4-Carboxyphenyl-methyl-diäthyl-arsoniumjodid, Jodmethylat der Diäthylarsinbenzoesäure, $(CO_2H.C_6H_4)(CH_3)(C_2H_5)_2AsJ$. Man erhitzt Diäthylarsinbenzoesäure mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Die Verbindung bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 181° [A. 320, 311].

Carboxymethyl-diäthyl-phenylarsoniumchlorid, salzsaures Phenyldiäthylarsenbetain, $(COOH.CH_2)(C_2H_5)_2C_6H_5AsCl$, entsteht durch Vereinigung von Phenyldiäthylarsin mit Monochloressigsäure bei Wasserbadtemperatur. Weiße Nadeln, die bei 135° schmelzen. Das entsprechende **Chloroplatinat**,

$$[(COOH.CH_2)(C_2H_5)_2C_6H_5As]_2PtCl_6,$$

bildet schöne, rote, glänzende Kristalle vom Sm. 161° [A. 320, 297]. — Der **Aethylester des Carboxymethyl-diäthyl-phenyl-arsoniumchlorids** entsteht durch Erhitzen von Phenyldiäthylarsin mit Monochloressigsäureester im Rohr auf 100°. Das **Chloroplatinat** desselben kristallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Sm. 125°, das **Pikrat** schmilzt bei 90° [ebenda, S. 296].

Carboxymethyl-triphenyl-arsoniumchlorid, salzsaures Triphenylarsenbetain, $(CO_2H.CH_2)(C_6H_5)_3AsCl$, bildet sich fast quantitativ, wenn man molekulare Mengen Triphenylarsin und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Weiße Nadeln vom Sm. 145°. Das **Chloroplatinat** schmilzt bei 194°. — **Carboxymethyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd**, $(CO_2H.CH_2)(C_6H_5)_3As.OH$, aus dem Chlorid mit alkoholischem Kali, kleine, weiße Nadeln, die bei 125° schmelzen und sich in Alkohol sowie in Wasser sehr leicht mit **neutraler** Reaktion lösen. Geht durch Erhitzen auf 100° unter Verlust von 1 Mol. H_2O in das ringförmige, innere Anhydrid, das **Triphenylarsenbetain**,

$$(C_6H_5)_3As\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle CO,$$

über [Michaelis, A. 321, 174—175].

Carboxymethyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumchlorid, salzsaures p-Tritolylarsenbetain, $(CO_2H.CH_2)(CH_3.C_6H_4)_3AsCl$. Die Vereinigung von Monochloressigsäure mit dem **Tri-*p*-tolylarsin** erfolgt viel schwerer als mit dem Triphenylarsin. Weiße Kristallmasse vom Sm. 146°. Die wäßrige Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag des **Chloroplatinats**, das bei 206° schmilzt [Michaelis, A. 321, 206].

C) Arsoniumverbindungen mit *Keto*gruppen, Arsenketobetaine.

Aehnlich wie mit Halogenalkylen vereinigen sich tertiäre Arsine mit α-**halogensubstituierten Ketonen** (Chloraceton, Chlor(brom)-

acetophenon); dabei entstehen **Arsoniumsalze**, die eine **Ketogruppe** im Molekül aufweisen:

$$(C_6H_5)_3As + CH_3.CO.CH_2Cl \rightarrow (C_6H_5)_3As{<}^{CH_2.CO.CH_3}_{Cl}.$$

Diese Ketonylkörper schließen sich in ihrem Verhalten weniger den Arsoniumverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten als vielmehr den **carboxylierten** Arsoniumverbindungen insofern an, als auch ihr **Halogen schon durch Alkali, ja selbst durch Soda herausgenommen wird.** Die so erhaltenen halogenfreien Verbindungen sind zum Unterschied von den **Arsoniumhydroxyden in Wasser wenig löslich, von neutraler Reaktion und gutem Kristallisationsvermögen;** **Michaelis** [B. 28, 1566—1568] nimmt daher an, daß sie nicht die Konstitution von Ketonylarsoniumhydroxyden, z. B.

$$(C_6H_5)_3As{<}^{CH_2.CO.CH_3}_{OH},$$

sondern vielmehr eine **betainartige Konstitution** besitzen:

$$(C_6H_5)_3As{<}^{CH_2}_{O}{>}C{<}^{OH}_{CH_3}.$$

Er bezeichnet die einschlägigen Verbindungen dementsprechend als **Arsenketobetaine.** Aehnlich den Betainen aus der Reihe der carboxylierten Arsoniumverbindungen lösen sich die Ketobetaine in Säuren zu den normal konstituierten Ketonylarsoniumsalzen auf, z. B.

$$(C_6H_5)_3As{<}^{CH_2}_{O}{>}C{<}^{OH}_{CH_3} + HCl = (C_6H_5)_3As{<}^{CH_2.CO.CH_3}_{Cl} + H_2O.$$

Die Doppelsalzbildung mit Platinchlorid entspricht dem Verhalten der Arsoniumsalze mit Kohlenwasserstoffresten.

Acetonyl-triphenyl-arsoniumchlorid, salzsaures Triphenylmethyl-arsenketobetain, $(CH_3.CO.CH_2)(C_6H_5)_3AsCl$. Triphenylarsin (6 g) wird mit Monochloraceton (4 g) mehrere Stunden unter Rückfluß auf 120° erhitzt. Die mehrfach umkristallisierte Verbindung bildet anscheinend quadratische Kristalle vom Sm. 172°. Gibt mit Platinchlorid einen rotbraunen Niederschlag des **Chloroplatinats,** $[(CH_3.CO.CH_2)(C_6H_5)_3As]_2PtCl_6$, das in salzsäurehaltigem Alkohol löslich ist [**Michaelis**, A. 321, 176].

Triphenylmethyl-arsenketobetain,

$$(C_6H_5)_3As{<}^{CH_2}_{O}{>}C{<}^{OH}_{CH_3},$$

wird auf Zusatz von Natronlauge oder wäßriger Soda zu der wäßrigen Lösung des vorbeschriebenen salzsauren Salzes gefällt und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht rein erhalten. Perlmutterglänzende, rhombische Täfelchen. Die Substanz schmilzt bei 123°, verliert in der Hitze ½ Mol Wasser und wird wieder fest unter Bildung des **Anhydrids:**

$$(C_6H_5)_3As{<}^{CH_2}_{O}{>}\underset{\displaystyle CH_3}{C}-O-\underset{\displaystyle CH_3}{C}{<}^{CH_2}_{O}{>}As(C_6H_5)_3.$$

Dieses Anhydrid schmilzt dann bei 194°. Es läßt sich aus wasserfreiem Benzol unverändert umkristallisieren, geht aber durch wasserhaltige Lösungsmittel wieder in das Betain vom Sm. 1[illegible]° über. — **Acetonyl-triphenylarsoniumbromid**, $(C_6H_5)_3CH_3.CO.CH_2AsBr$, aus dem freien Ketobetain und Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet kleine, farblose Kriställchen, die bei 165° schmelzen. Das **jodwasserstoffsaure Salz**, $(C_6H_5)_3CH_3.CO.CH_2.AsJ$, analog dargestellt, schmilzt bei 161° [M., A. [illegible], 177—178].

Phenacyl-triphenyl-arsoniumbromid, bromwasserstoffsaures Tetraphenylarsenketobetain, $(C_6H_5.CO.CH_2)(C_6H_5)_3AsBr$, entsteht durch Vereinigung von Triphenylarsin mit Bromacetophenon. Seideglänzende Nädelchen aus heißem Wasser, die bei 178° schmelzen [M., A. [illegible], 178].

Tetraphenylarsenketobetain,

$$(C_6H_5)_3As\left\langle{}^{CH_2}_{O}\right\rangle C\left\langle{}^{C_6H_5}_{OH}\right.,$$

wird aus der Lösung des vorbeschriebenen Bromids durch Natronlauge oder Soda abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol erhält man feine, weiße Nädelchen, die bei 176° schmelzen.

Phenacyl-triphenyl-arsoniumchlorid,

$$(C_6H_5)_3As\left\langle{}^{CH_2.CO.C_6H_5}_{Cl}\right..$$

Darstellung aus Triphenylarsin und Chloracetophenon wie die entsprechende Acetonylverbindung. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, Sm. 166°. Das **Chloroplatinat** schmilzt bei 191°. — Das **Jodid**, $(C_6H_5)_3(C_6H_5.CO.CH_2)AsJ$, wird am besten durch Zusatz von Jodkaliumlösung zu einer heißen, wäßrigen Lösung des Bromids erhalten. Es schmilzt bei 157°. — Das **Nitrat**,

$$(C_6H_5)_3(C_6H_5.CO.CH_2)AsNO_3,$$

entsteht durch Zusatz der entsprechenden Menge Silbernitrat zur heißen Lösung des Chlorids oder Bromids und kristallisiert aus dem Filtrat vom Halogensilber in feinen, farblosen Nädelchen, die bei 184° schmelzen [Michaelis, A. [illegible], 179].

Homologe Verbindungen.

Acetonyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumchlorid, salzsaures Tritolylmethyl-arsenketobetain, $(CH_3.CO.CH_2)(CH_3.C_6H_4)_3AsCl$.

Man erhitzt molekulare Mengen von Chloraceton und Tri-*p*-tolylarsin im Rohr 2—3 Stunden auf 65°. Die Verbindung schmilzt unter Bräunung bei 170°. Das **Chloroplatinat**, $[(C_7H_7)_3(CH_3.CO.CH_2)As]_2PtCl_6$, bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche, gelbe Blättchen vom Sm. 210°. — **Tri-*p*-tolyl-methyl-arsenketobetain**

$$(CH_3.C_6H_4)_3As\left\langle{}^{CH_2}_{O}\right\rangle C\left\langle{}^{OH}_{CH_3}\right.$$

wird aus dem Chlorid durch Alkali abgeschieden. Glänzende Nadeln aus wäßrigem Alkohol, die bei 118° schmelzen. — **Acetonyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumbromid**, $(CH_3.CO.CH_2)(CH_3.C_6H_4)_3AsBr$, fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorides auf Zusatz wäßriger Bromkaliumlösung aus. Nadeln, leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, nicht löslich in Bromkalium-haltigem Wasser; Sm. 159°. — Das entsprechende **Jodid** schmilzt bei 144° [M., A. [illegible], 208—211].

Phenacyltri-*p*-tolyl-arsoniumchlorid, salzsaures Tritolylphenyl-arsenketobetain, $(C_6H_5.CO.CH_2)(CH_3.C_6H_4)_3AsCl$.

Darstellung durch Erhitzen molekularer Mengen von Chloracetophenon und Tri-p-tolylarsin auf 85° und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Aether-Alkohol. Weiße Nadeln vom Sm. 159°. Das Chloroplatinat bildet kleine, gelblichrote Nädelchen, die bei 205° schmelzen. — Tri-*p*-tolyl-phenylarsenketobetain,

$$(CH_3 . C_6H_4)_3As{<}^{CH_2}_{O}{>}C{<}^{OH}_{C_6H_5},$$

glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser; Sm. 160°. — Phenacyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumbromid,

$$(C_7H_7)_3(C_6H_5 . CO . CH_2)AsBr,$$

wird aus der Lösung des Chlorids durch Bromkalium abgeschieden und schmilzt bei 187°, das entsprechend dargestellte jodwasserstoffsaure Salz bei 148° [M., A. 321, 310—311].

Sachregister.

A.

N.

O.

P.

V.

W.

X.